

541, 772

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 7 月 29 日 (29.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/063286 A1

(51) 国際特許分類: C09B 67/02, 67/20, 67/44, A61K 7/02, 7/043, 7/48, 7/42, C01B 33/44

(74) 代理人: 岩橋 祐司 (IWAHASHI, Yuji); 〒221-0044 神奈川県横浜市神奈川区東神奈川1-11-8 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000058

(22) 国際出願日: 2004 年 1 月 8 日 (08.01.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-2623 2003 年 1 月 8 日 (08.01.2003) JP
特願2003-131828 2003 年 5 月 9 日 (09.05.2003) JP
特願2003-131829 2003 年 5 月 9 日 (09.05.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社資生堂 (SHISEIDO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒104-8010 東京都中央区銀座7丁目5番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 秦 英夫 (HATA, Hideo) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県横浜市都筑区早瀬2丁目2番1号 株式会社資生堂リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 勝山 智祐 (KATSUYAMA, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県横浜市都筑区早瀬2丁目2番1号 株式会社資生堂リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POWDER HAVING WATER-SWELLING CLAY MINERAL LAMINATED THEREON, DYE-WATER-SWELLING CLAY MI COMPOSITE AND COMPOSITION COMPRISING THEM

(54) 発明の名称: 水膨潤性粘土鉱物積層粉体、染料-水膨潤性粘土鉱物複合体、及びこれらを含む組成物

(57) Abstract: A powder having a water-swelling clay mineral laminated thereon, which has particles of a base powder and, laminated on the surface thereof, a first layer containing an ionic molecule having two or more ionic functional groups and, laminated on the first layer, a layer containing a water-swelling clay mineral, characterized in that the layers are continuously laminated in such a manner that the surface and ionic charges of respective layers alternate between positive and negative charges; and a dye-water swelling clay mineral composite, characterized in that it comprises a water-swelling clay mineral and, being intercalated therein, a poly-base and/or a nonionic hydrophilic polymer and a dye. The above powder having a water-swelling clay mineral laminated thereon can be used for imparting a new function to the base powder with ease, since the water-swelling clay mineral laminated on the base powder with stability; and the above dye-water swelling clay mineral composite is excellent in the resistance of the dye to elution, a light, chlorine and the like, and further is excellent in coloring characteristics and transparency in water and the water resistance of the dye, and thus is significantly useful as a coloring matter for use in an aqueous system.

[続葉有]

WO 2004/063286 A1



(57) 要約:

本発明にかかる水膨潤性粘土鉱物積層粉体は、基盤となる粉体粒子表面上にイオン性官能基を2以上有するイオン性分子からなる層が積層され、その上に水膨潤性粘土鉱物からなる層が積層された積層粉体であって、各層における表面電荷又はイオン電荷が正負交互になるよう連続的に積層されていることを特徴とする。本発明にかかる水膨潤性粘土鉱物積層粉体は、基盤粉体上に水膨潤性粘土鉱物が安定に積層されるため、基盤粉体への新たな機能の付与を容易に行うことができる。

また、本発明にかかる染料－水膨潤性粘土鉱物複合体は、水膨潤性粘土鉱物に、ポリ塩基及び／又は非イオン性親水性高分子と、染料とが複合化していることを特徴とする。本発明にかかる染料－水膨潤性粘土鉱物複合体は、染料の耐溶出性、耐光性、耐塩素性等の各種耐性に優れており、さらに、水中における着色性、透明性、染料の耐性にも優れていることから、水系の着色剤として非常に有用である。

明 細 書

水膨潤性粘土鉱物積層粉体、染料－水膨潤性粘土鉱物複合体、
及びこれらを含む組成物

本出願は、2003年1月8日付け出願の日本国特許出願2003-2623号、2003年5月9日付け出願の日本国特許出願2003-131828号、および2003年5月9日付け出願の日本国特許出願2003-131829号の優先権を主張しており、ここに折り込まれるものである。

〔技術分野〕

本発明は、新規な水膨潤性粘土鉱物積層粉体ならびに染料－水膨潤性粘土鉱物複合体、及びこれらを含む組成物に関し、特に基盤粉体に対する機能性付与、さらには染料－水膨潤性粘土鉱物複合体における染料の耐性の改善に関する。

〔背景技術〕

従来、基盤となる粉体の表面上に、異種の粉体粒子や、金属酸化物、有機化合物等を析出することにより、基盤粉体単体では得られない種々の機能性を付与した積層粉体が広く用いられている。例えば、薄片雲母上に二酸化チタンを積層することにより干渉色を発現するパール剤は、このような積層粉体の典型的な例である。

一方で、水膨潤性粘土鉱物は、種々の有機化合物と複合体を形成することが知られている。すなわち、水膨潤性の粘土鉱物は、板状の結晶が積み重なり層間にカチオンや水分子を有した構造をしているため、層間のカチオンに分子を吸着させるか、又はこの層間のカチオン又は水分子との交換によって、他の分子を抱摂（インターカレート）し、容易に複合体とすることができる。水膨潤性粘土鉱物の複合体としては、例えば、カチオン性色素、*n*-アルキルアミン塩等のカチオン性分子や、アルコール、ケトン、エーテル、ニトリル、水溶性高分子等の極性分子との複合体が知られている。このように、水膨潤性粘土鉱物は、種々の機能性分子との複合体を形成することによって、様々な機能を付与することが可能となる。

そして、このような水膨潤性粘土鉱物を基盤粉体表面上に積層し、これを機能性分子接合の足場として用いることにより、粉体への機能付与の可能性が大きく広がると考えられる。しかしながら、粉体表面上に水膨潤性粘土鉱物を積層させた積層粉体については未だ報告されていない。

また一方で、近年、盛んに研究されているL-b-L法においては、基盤となる物質と反対の電荷を有する物質を希釈水溶液または分散液中で、静電的な相互作用で連続吸着させることで、比較的簡便にして多層積層構造を構築できるということが知られている。この技術については、1966年にIlerによって反対電荷を有するコロイド粒子を用いて連続交互吸着が起こることが発見され (Iler:Journal of Colloid and Interface Science,1966,21,p.569-594)、その後、1988年にMalloukらによって、 Zr^{4+} とDip hosphonic acidとの交互吸着が報告され (Mallouk et.al:Journal of American Chemical Society,1988,110,p.618-620)、さらにDecherらによって、高分子電解質を用いて多層膜フィルムを生成することが報告された (Decher et.al:Thin Solid Films, 1994,244,p.772-777)。そして、これらの発見をきっかけにして、種々のイオン種や荷電したコロイド粒子の積層構造が、今までに報告されている。

この中で、1994年には、Kleinfeldらによって高分子電解質と水膨潤性粘土鉱物をシリコンウエハー基板上に交互積層させた多層構造体が報告された (Kleinfeld et .a l:Science,1994,265,p.370-373)。さらにその後、Lvovら、Kotovら、Van Duffelら、Rouseら、Kimらが、高分子電解質と水膨潤性粘土鉱物との積層体について報告している (Lvov et.al:Langmuir,1996,12,p.3038-3044 ; Kotov et.al:Chemistry Materials,1998,10,p.886-895 ; Van Duffel et.al:Langmuir,1999,15,p.7520-7529 ; Rouse et.al:Chemistry Materials,2000,12,p.2502-2507 ; Kim et.al:Chemistry Materials,2001,13,p.243-246)。

しかしながら、これらの高分子電解質と水膨潤性粘土鉱物との多層構造体はすべてシリコンウエハーやマイカなどの基板 (cmオーダー) を浸漬するなどの方法で調製されているものであって、粉体を基盤として、粉体表面上に水膨潤性粘土鉱物を積層させた物質はこれまでに報告されていない。

また、前述したように、水膨潤性粘土鉱物は、種々の機能性分子との複合体を形成

することによって、様々な機能を付与することができる。

一方で、染料は鮮明な発色性から、化粧料を初め、各種着色用途に使用されているが、耐光性や耐塩素性等の安定性が低いものが多い。酸性染料を金属に担持させて顔料化したレーキ顔料においても、耐光性や耐塩素性の問題があり、また、顔料中から染料が溶出してしまうという問題もあった。さらに、酸性染料、塩基性染料を含む水溶性の染料においても、水中での耐塩素性などの外的要因に弱いものが多い。

色素と水膨潤性粘土鉱物とを複合化した顔料としては、例えば、キトサンと膨潤性スメクタイトの複合体に色素を吸着させることにより分散性が良好な顔料が得られることが報告されている（特開平 3-139569 号公報）。また、色素と、環状糖構造を持たない直鎖状ポリカチオンと、層状粘土鉱物との複合体が、耐光性や耐溶出性等に優れることも報告されている（特開平 11-116837 号公報）。

しかしながら、キトサンを溶解して利用するためには酸性 pH の溶媒を使用する必要があり、使用可能な色素が制限される。また、特開平 11-116837 号公報で用いているポリカチオンもポリエチレンジアミン等の 1 級アミノ基を有するアミンタイプのものであり、やはり pH の影響を受けると考えられる。また、何れの場合でも、顔料中の色素含有量が十分でなかったり、着色力を十分に発揮させるために細かく粉砕する必要があるなどの問題があった。さらに、粘土鉱物自体の屈折率が 1.5 程度であるため、顔料による着色力や隠蔽力にも限界があると考えられる。また、これらの顔料は、水中での分散性の問題があり、酸性染料の代替品として使用することは困難であった。

[発明の開示]

本発明者らは、前述の課題に鑑みて鋭意研究を行った結果、基盤粉体粒子表面上にイオン性官能基を 2 以上有するイオン性分子を吸着させることにより、粉体表面の電荷密度を高めるとともに、粉体表面の電荷の正負をコントロールし、さらにこの粉体表面上のイオン電荷と反対の電荷を有する水膨潤性粘土鉱物を吸着させることによって、基盤粉体上に水膨潤性粘土鉱物が安定に積層された積層粉体が見出されることを見出した。そして、この方法によれば、粉体に積層された水膨潤性粘土鉱物表面への機能性分子の吸着や、水膨潤性粘土鉱物層間への機能性分子のインターカレートを行

うことによって、粉体への新たな機能の付与を容易に行うことができる。

また、本発明者らは、機能性付与の観点から、水膨潤性粘土鉱物と染料との複合化についてさらに詳しく検討を行った結果、水膨潤性粘土鉱物に、ポリ塩基及び／又は非イオン性親水性高分子と、染料とを複合化させた染料－水膨潤性粘土鉱物複合体が、染料の耐溶出性、耐光性、耐塩素性等といった各種耐性に優れていることを見出した。さらに、この染料－水膨潤性粘土鉱物複合体が、水中における着色性、透明性、染料の耐性にも優れていることから、水系の着色剤としても非常に有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明にかかる水膨潤性粘土鉱物積層粉体は、基盤となる粉体粒子表面上にイオン性官能基を2以上有するイオン性分子からなる層が積層され、その上に水膨潤性粘土鉱物からなる層が積層された積層粉体であって、各層における表面電荷又はイオン電荷が正負交互になるよう連続的に積層されていることを特徴とする。

また、前記積層粉体において、イオン性分子が高分子電解質であることが好適である。また、前記積層粉体において、水膨潤性粘土鉱物の一次粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好適である。また、前記積層粉体において、基盤粉体の平均粒子径が $0.1\sim 1000\mu\text{m}$ であることが好適である。

また、前記積層粉体において、積層粉体最表面上に、該最表面に存在する水膨潤性粘土鉱物表面又はイオン性分子の電荷に対して反対の電荷を有する機能性分子が吸着されていることが好適である。また、前記積層粉体において、積層粉体最表面が水膨潤性粘土鉱物であり、該最表面に存在する水膨潤性粘土鉱物表面のイオン交換基にカチオン性機能性分子が吸着されていることが好適である。

また、前記積層粉体において、カチオン性機能性分子がアルキルアンモニウム塩であることが好適である。また、前記積層粉体において、カチオン性機能性分子の吸着量が $0.01\sim 10$ 質量%であることが好適である。また、前記積層粉体において、水膨潤性粘土鉱物が層間に異種分子がインターカレートされた水膨潤性粘土鉱物であることが好適である。

また、前記積層粉体において、水膨潤性粘土鉱物が層間に多価アルコールがインターカレートされた水膨潤性粘土鉱物であることが好適である。また、前記積層粉体に

において、水膨潤性粘土鉱物が層間に水溶性高分子がインターカレートされた水膨潤性粘土鉱物であることが好適である。

また、前記積層粉体において、水膨潤性粘土鉱物が、染料と複合化された染料－水膨潤性粘土鉱物複合体であることが好適である。

また、前記積層粉体において、染料－水膨潤性粘土鉱物複合体が、水膨潤性粘土鉱物に、ポリ塩基及び／又は非イオン性親水性高分子と、染料とが複合化した染料－水膨潤性粘土鉱物複合体であることが好適である。

また、前記積層粉体において、染料－水膨潤性粘土鉱物複合体が、水膨潤性粘土鉱物の層間に、ポリ塩基と、酸性染料とがインターカレートしたものであることが好適である。また、前記積層粉体において、ポリ塩基が分子中に4級アンモニウム基を有するものであることが好適である。

また、前記積層粉体において、染料－水膨潤性粘土鉱物複合体が、水膨潤性粘土鉱物に、非イオン性親水性高分子と、水溶性染料とが複合化したものであることが好適である。また、前記積層粉体において、染料－水膨潤性粘土鉱物複合体が、水膨潤性粘土鉱物の層間に、非イオン性親水性高分子と、水溶性染料とがインターカレートしたものであることが好適である。また、前記積層粉体において、水溶性染料が酸性染料であることが好適である。

また、本発明にかかる水膨潤性粘土鉱物積層粉体の製造方法は、基盤粉体粒子を、該粉体粒子表面の電荷と反対電荷のイオン性官能基を2以上有するイオン性分子の水溶液中に分散させ、該イオン性分子を粉体表面上に吸着させるイオン性分子吸着工程と、イオン性分子吸着後の粉体粒子を、該粉体粒子表面のイオン電荷と反対の電荷を有する水膨潤性粘土鉱物の水溶液中に分散させ、該水膨潤性粘土鉱物を粉体表面上に吸着させる水膨潤性粘土鉱物吸着工程と、を備えることを特徴とする。

また、本発明にかかる化粧料は、前記水膨潤性粘土鉱物積層粉体を含有することを特徴とする。

また、本発明にかかる染料－水膨潤性粘土鉱物複合体は、水膨潤性粘土鉱物に、ポリ塩基及び／又は非イオン性親水性高分子と、染料とが複合化していることを特徴と

する。

また、前記染料－水膨潤性粘土鉱物複合体において、水膨潤性粘土鉱物の層間に、ポリ塩基と、酸性染料とがインターカレートしていることが好適である。また、前記染料－水膨潤性粘土鉱物複合体において、ポリ塩基が分子中に4級アンモニウム基を有するものであることが好適である。

また、前記染料－水膨潤性粘土鉱物複合体において、水膨潤性粘土鉱物に、非イオン性親水性高分子と、水溶性染料とが複合化していることが好適である。また、前記染料－水膨潤性粘土鉱物複合体において、水膨潤性粘土鉱物の層間に、非イオン性親水性高分子と、水溶性染料とがインターカレートしていることが好適である。また、前記染料－水膨潤性粘土鉱物複合体において、水溶性染料が酸性染料であることが好適である。

また、前記染料－水膨潤性粘土鉱物複合体において、水膨潤性粘土鉱物の一次粒子径が1 μm 以下であることが好適である。

また、本発明にかかる顔料組成物は、前記染料－水膨潤性粘土鉱物複合体を含有することを特徴とする。

また、本発明にかかる水性着色剤は、前記染料－水膨潤性粘土鉱物複合体からなることを特徴とする。

また、本発明にかかる水性組成物は、前記染料－水膨潤性粘土鉱物複合体を含有することを特徴とする。

また、本発明にかかる水性化粧料は、前記染料－水膨潤性粘土鉱物複合体を含有することを特徴とする。

また、本発明にかかる酸性染料積層顔料は、基盤となる粉体粒子表面上に、該基盤粒子と正負が反対の表面電荷を有する染料－水膨潤性粘土鉱物複合体が被覆され、該染料－水膨潤性粘土鉱物複合体が、水膨潤性粘土鉱物の層間に、ポリ塩基と、酸性染料とがインターカレートしている酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体であることを特徴とする。また、本発明にかかる酸性染料積層顔料は、前記酸性染料積層顔料の表面上に、さらに前記酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体が1層以上積層され、該酸性

染料－水膨潤性粘土鉱物複合体の各層の間には、該酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体と正負が反対の表面電荷を有するイオン性分子からなる層が存在することを特徴とする。

また、前記酸性染料積層顔料において、水膨潤性粘土鉱物の一次粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下であることが好適である。また、前記酸性染料積層顔料において、基盤粒子の平均粒子径が $0.1\sim 1000\ \mu\text{m}$ であることが好適である。また、前記酸性染料積層顔料において、表面がさらに疎水化处理されていることが好適である。

また、本発明にかかる酸性染料積層顔料の製造方法は、ポリ塩基と、酸性染料とを水相中で水膨潤性粘土鉱物に接触させて層間にインターカレートさせる酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体調製工程と、得られた酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体を、これと反対電荷を有する基盤粒子とを水相中で混合して、基盤粒子表面上に酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体を静電的に吸着させる積層工程と、を備えることを特徴とする。

また、本発明にかかる顔料組成物は、前記酸性染料積層顔料を含有することを特徴とする。

また、本発明にかかる化粧料は、前記酸性染料積層顔料を含有することを特徴とする。

[図面の簡単な説明]

図1は、合成フッ素金雲母のDFM映像である。

図2は、PDDA／合成フッ素金雲母のDFM映像である。

図3は、本発明の一実施例にかかるラポナイト／PDDA／合成フッ素金雲母（実施例1－1）のDFM映像である。

図4は、本発明の一実施例にかかる酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体（実施例2－1及び2－2）における、水膨潤性粘土鉱物(SU、La)の層間へのポリ塩基(PDDA)及び酸性染料(BB)のインターカレートに伴う層間距離の変化を示す図である。

図5は、ポリ塩基を用いずに水膨潤性粘土鉱物と酸性染料とを混合した場合（比較例2－1）の、各pHにおける層間距離を示す図である。

図6は、本発明の一実施例にかかる酸性染料積層顔料（実施例2-5）のSEM映像である。

[発明を実施するための最良の形態]

1. 水膨潤性粘土鉱物積層粉体

まず最初に、本発明にかかる水膨潤性粘土鉱物積層粉体について説明する。

本発明にかかる水膨潤性粘土鉱物積層粉体は、任意の基盤粉体表面上に、イオン性分子及び水膨潤性粘土鉱物を、これらの電荷が正負交互になるよう連続的に積層させて得られるものである。そして、これによって、基盤粉体表面上に水膨潤性粘土鉱物が均一かつ安定に被覆されることとなり、基盤粉体に新たな機能性を付与することができ、更に積層された粘土鉱物を足場としてさらに表面に機能性分子を吸着させるか、あるいは積層された粘土鉱物の層間に機能性分子をインターカレートさせることにより、優れた機能性を付与することができるというものである。

本発明にかかる水膨潤性粘土鉱物積層粉体は、静電的相互作用を利用して基盤粉体上に水膨潤性粘土鉱物及びイオン性分子を積層するものであるが、粉体に限らず固体表面は一般的に水溶液中で正又は負の電荷を帯びているものである。このため、本発明に用いられる基盤粉体はその種類により特に限定されるものではなく、本発明の効果を損なわない範囲で任意の粉体を使用することができる。

本発明に用いられる基盤粉体の例としては、具体的には、タルク、カオリン、雲母、絹雲母（セリサイト）、白雲母、金雲母、合成雲母、紅雲母、黒雲母、リチア雲母、バーミキュライト、焼成雲母、焼成タルク、焼成セリサイトなどの焼成粘土鉱物、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸ストロンチウム、タングステン酸金属塩、マグネシウム、シリカ、ゼオライト、ガラス、硫酸バリウム、焼成硫酸カルシウム（焼セッコウ）、リン酸カルシウム、フッ素アパタイト、ヒドロキシアパタイト、セラミックパウダー、金属石鹸（ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウムなど）、窒化ホウ素グラファイト等の無機粉末；PMMA、シリコーン樹脂パウダー、ナイロンパウダー、シルクパウダー、ウールパウダー、ウレタンパ

ウダー、PTFE等の有機粉末；二酸化チタン、酸化亜鉛等の無機白色系顔料；酸化鉄（ベンガラ）、チタン酸鉄等の無機赤色系顔料； γ -酸化鉄等の無機褐色系顔料；黄酸化鉄、黄土等の無機黄色系顔料；黒酸化鉄、カーボンブラック、低次酸化チタン等の無機黒色系顔料；マンガンバイオレット、コバルトバイオレット等の無機紫色系顔料；酸化クロム、水酸化クロム、チタン酸コバルト等の無機緑色系顔料；群青、紺青等の無機青色系顔料；酸化チタン被覆マイカ、酸化チタン被覆オキシ塩化ビスマス、酸化チタン被覆タルク、着色酸化チタン被覆マイカ、オキシ塩化ビスマス、魚鱗箔等の無機パール顔料；アルミニウムパウダー、銅パウダー等の金属粉末顔料；赤色201号、赤色202号、赤色204号、赤色205号、赤色220号、赤色226号、赤色228号、赤色405号、橙色203号、橙色204号、黄色205号、黄色401号、青色404号等の有機顔料；赤色3号、赤色104号、赤色106号、赤色227号、赤色230号、赤色401号、赤色505号、橙色205号、黄色4号、黄色5号、黄色202号、黄色203号、緑色3号、青色1号等のジルコニウムレーキ、バリウムレーキ、アルミニウムレーキ等の有機レーキ顔料；クロロフィル、 β -カロチン等の天然色素等が挙げられる。

また、本発明に用いられる基盤粉体としては、平均粒子径が $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ のものが好適である。

本発明にかかる水膨潤性粘土鉱物積層粉体に用いられる水膨潤性粘土鉱物としては、特に制限されるものではないが、例えば、水膨潤性粘土鉱物の一例としてスメクタイト属の層状ケイ酸塩鉱物が挙げられる。これらスメクタイト属の層状ケイ酸塩鉱物とは、具体的には、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト等であり、天然、合成の何れのものも本発明に用いることができる。市販の水膨潤性粘土鉱物としては、例えば、クニピア、スメクトン（クニミネ工業社製）ビーガム（バンダービルト社製）、ラポナイト（ラポルテ社製）、フッ素四珪素雲母などが挙げられる。本発明においては、水膨潤性粘土鉱物として、これらのスメクタイト属の層状ケイ酸塩の内から1種又は2種以上を任意に選択することができる。本発明に用いる水膨潤性粘土鉱物としては、一次粒子が細かいものがより望ましく、一次粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下のものが好適であり、さらには一次粒子径が 20 nm

m前後のラポナイトが最も好適である。任意の基盤粉体表面上に上記水膨潤性粘土鉱物を積層する際には、上記水膨潤性粘土鉱物をゲル化しない程度の濃度で水中に分散させた分散液の状態で使用する。

本発明にかかる水膨潤性粘土鉱物積層粉体に用いられるイオン性分子とは、2以上のイオン性官能基を有するものであり、このようなものであれば特に制限されることなく用いられることができる。本発明に用いられるイオン性分子としては、基盤表面上への吸着強度の観点から、高分子電解質が特に好適である。高分子電解質とは、通常、高分子鎖の構成成分あるいは置換基にイオン性を有する官能基を有する高分子であり、高分子電解質としては、このようなものであれば、特に制限されることなく本発明に用いられることができるが、特に直鎖状及び／あるいは水溶性高分子電解質であることが望ましい。

高分子電解質は、イオン性官能基の種類によって、ポリ酸およびポリ塩基に分類することができる。ポリ酸は電離すると、プロトンを解離してポリアニオンを生じる。

ポリ酸の例としては、ポリリン酸、ポリビニルあるいはポリスチレン硫酸、ポリビニルあるいはポリスチレンスルホン酸、ポリビニルカルボン酸等が挙げられる。それぞれの塩の例としては、ポリフォスフェート、ポリスルフェート、ポリスルホネート、ポリホスホネート、ポリアクリレート、ポリカルボネートである。

また、ポリ塩基の例としては、ポリエチレンアミン、ポリビニルアミン、ポリビニルピリジンなどのポリアミンや、ポリジメチルジアルルアンモニウムクロライド (PDDA) などのポリアンモニウム塩等が挙げられる。任意の基盤粉体表面上に上記イオン性分子を積層する際には、上記イオン性分子を適当な濃度で水中に分散させた分散液の状態で使用する。

本発明にかかる水膨潤性粘土鉱物積層粉体において、基盤となる粉体表面上に積層した水膨潤性粘土鉱物に吸着させる機能性分子としては、一般的に水膨潤性粘土鉱物は負電荷を有している場合が多いため、反対の正電荷を有しているもの、例えばカチオン性の官能基を有する機能性分子を好適に用いることができる。このようなカチオン性機能性分子としては、例えば、テトラアルキルアンモニウム塩やパーフルオロア

ルキルアンモニウム塩等が挙げられる。特に好ましくは下記一般式(1)で示されるテトラアルキルアンモニウム塩が挙げられる。また、本発明において、カチオン性機能性分子の吸着量は、0.01～10質量%が好適である。



(1)

(式中、Xは塩素原子又は臭素原子であり、R₁は炭素原子10～22個の直鎖アルキル基であってR₂とR₃とR₄とは炭素原子1～10個の直鎖アルキル基であるか、あるいはR₁とR₂とは炭素原子10～22個の直鎖アルキル基であってR₃とR₄とは炭素原子1～10個の直鎖アルキル基である。)

本発明において、水膨潤性粘土鉱物にインターカレートされる異種分子としては、機能性付与の観点から、例えば、水溶性高分子、多価アルコールを好適に用いることができる。

本発明にかかる水膨潤性粘土鉱物積層粉体において、水膨潤性粘土鉱物の層間にインターカレートさせる水溶性高分子としては、例えば、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリエチレングリコール(PEG)、ヒアルロン酸やキトサン等の多糖類、ポリジメチルジアリルアンモニウムクロライド(PDDA)等のポリ塩基に属するものが挙げられる。また、各種水溶性高分子の重合度は種々のものがあるが、本発明においては何れの場合も特に制限されることなく用いることができる。

本発明にかかる水膨潤性粘土鉱物積層粉体において、水膨潤性粘土鉱物の層間にインターカレートさせる多価アルコールとしては、例えば、グリセリン、ジプロピレングリコール、1-3-ブチレングリコール等が挙げられる。

本発明にかかる水膨潤性粘土鉱物積層粉体において用いられる染料としては、水膨潤性粘土鉱物と複合化可能なものであれば、何れもその対象となる。このような染料としては、例えば、食用黄色4号(Tartrazine)、黄色5号(Sunset Yellow FCF)、

黄色 2 0 3 号 (Quinoline Yellow WS)、青色 1 号 (Brilliant Blue FCF)、赤色 3 号 (Erythrosine)、赤色 4 0 1 号 (Violamine R)、赤色 2 1 3 号 (Rhodamine B)、紫色 2 0 1 号 (Alizurine Purple SS)、赤色 2 2 5 号 (Sudan III) カルミン酸、ラツカイン酸、カルサミン、シコニン、クロロフィリン類等が挙げられる。

本発明にかかる水膨潤性粘土鉱物積層粉体においては、染料の耐性の観点から、水膨潤性粘土鉱物に、ポリ塩基及び／又は非イオン性親水性高分子と、染料とを複合化させた染料－水膨潤性粘土鉱物複合体を好適に用いることができる。

また、このような染料－水膨潤性粘土鉱物複合体として、水膨潤性粘土鉱物に、ポリ塩基と、酸性染料とを複合化した酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体を、特に好適に用いることができる。ポリ塩基としては、分子中に 4 級アンモニウム基を有するものであることが好ましい。

また、染料－水膨潤性粘土鉱物複合体として、水膨潤性粘土鉱物に、非イオン性親水性高分子と、水溶性染料とを複合化させた水溶性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体を、特に好適に用いることができる。水溶性染料としては、酸性染料であることが好ましい。

なお、これらの染料－水膨潤性粘土鉱物複合体については、以下で詳しく説明する。

また、本発明にかかる化粧料においては、必須成分である前記積層粉体の他に、通常化粧料や医薬品に用いられる成分を、本発明の効果を損なわない範囲で配合することができる。例えば、油分としては、ジメチルポリシロキサン、環状ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等のシリコーン油、スクワラン、流動パラフィン、軽質イソパラフィン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス、オゾケライト、セレシン等の各種炭化水素油、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、イソステアリン酸、ベヘン酸等の高級脂肪酸、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、パチルアルコール等の高級アルコール、セチル－2－エチルヘキサノエート、2－エチルヘキシルパルミテート、2－オクチルドデシルミリステート、ネオペンチルグリコール－2－エチルヘキサノエート、トリオクタン酸グリセリド、2－オクチルドデシルオレート、イソプロピルミリステート、

ミリスチルミリステート、トリイソステアリン酸グリセリド、トリオレイン酸グリセリド、トリヤシ油脂肪酸グリセリド等のエステル類、オリーブ油、アボガド油、ホホバ油、ヒマワリ油、サフラワー油、椿油、シア脂、マカデミアナッツ油、ミンク油、ラノリン、酢酸ラノリン、液状ラノリン、ヒマシ油等の油脂、モクロウ等のロウ類、パーフルオロポリエーテル、パーフルオロカーボン等のフッ素系油分等が挙げられる。その他、トリメチルシロキシケイ酸、MDQレジン等のシリコーンレジン、高分子シリコーンゴム、アクリル変性シリコーン共重合体等の皮膜剤高分子、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、塩類、防腐剤、増粘剤、保湿剤、香料の他、ビタミン、ホルモン、美白剤、消炎剤等の薬剤等が挙げられる。

本発明の化粧料の使用用途は、必須成分である上記積層粉体を含有する化粧料であれば、特に限定されるものではないが、例えば、油性ファンデーション、乳化ファンデーション、パウダリーファンデーション、両用ファンデーション、おしろい、頬紅、プレストパウダー、チークカラー、口紅、アイライナー、マスカラ、アイシャドー等のメーキャップ化粧料や、乳液、ローション、クリーム、サンスクリーン、化粧下地等のスキンケア化粧料が挙げられる。

2. 染料－水膨潤性粘土鉱物複合体

つづいて、本発明にかかる染料－水膨潤性粘土鉱物複合体について説明する。

本発明にかかる染料－水膨潤性粘土鉱物複合体は、水膨潤性粘土鉱物に、ポリ塩基及び／又は非イオン性親水性高分子と、染料とを複合化させて得られるものである。

そして、これによって、染料が水膨潤性粘土鉱物中に強く吸着されるために、染料の耐溶出性、耐光性、耐塩素性等といった各種耐性に優れているものである。また、さらに、この染料－水膨潤性粘土鉱物複合体は、水中における着色性、透明性、染料の耐性にも優れていることから、水系の着色剤としても非常に有用である。

本発明にかかる染料－水膨潤性粘土鉱物複合体としては、水膨潤性粘土鉱物に、ポリ塩基と、酸性染料とを複合化した酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体、あるいは水膨潤性粘土鉱物に、非イオン性親水性高分子と、水溶性染料とを複合化させた水溶性

染料－水膨潤性粘土鉱物複合体であることが好適である。

この酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体、水溶性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体のそれぞれについて、以下に説明する。

2－1 酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体

本発明にかかる酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体は、水膨潤性粘土鉱物の層間に、ポリ塩基と、酸性染料とをインターカレートさせたものである。

水膨潤性粘土鉱物は一般的にマイナスの表面電荷を有している。また、酸性染料も SO_3^- 基等のアニオン性基を有している。このため、通常は両者を水中で混合するだけでは、酸性染料は水膨潤性粘土鉱物の層間にインターカレートすることは困難であり、粘土鉱物表面に酸性染料が吸着したとしても、洗浄等により容易に脱着してしまう。しかしながら、水膨潤性粘土鉱物の層間にポリ塩基をインターカレートすることにより、酸性染料も層間に容易にインターカレートすることができる。これは、ポリ塩基により水膨潤性粘土鉱物の層間のカチオン性が強くなるためであると考えられる。インターカレートした酸性染料は、洗浄によっても容易に脱着しない。

本発明にかかる酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体で用いるポリ塩基としては、四級アンモニウム基 (R_4N^+ 、 R は任意の炭化水素基) をその構造中に有しているものが好適に用いられ、好ましくは鎖状の水溶性高分子電解質である。例えば、ポリジメチルジアリルアンモニウム及びその塩；ポリメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム及びその塩；ポリ四級ビニルピリジン及びその塩；カチオン化多糖類（例えば、カチオン化セルロース、カチオン化グアガム、カチオン化ローストビーングラム、カチオン化 β -1, 3-グルカン、カチオン化デンプンなど）等のポリ塩基が挙げられる。これらは、ホモポリマーでも、コポリマーであってもよい。

これらの中でも、ポリジメチルジアリルアンモニウムクロライド (PDDA) は均一荷電の理想的なポリ強塩基であり、 pH による影響を受けないので特に好ましい。また、PDDA は化粧品における配合可能成分であることから、安全性の点でも好ましいと言える。

これらのポリ塩基の分子量は種々のものがあり、本発明においては、酸性染料を粘

土鉱物中に十分包摂し得る電荷を与えることができるものであれば、分子量は特に限定されない。しかしながら、水膨潤性粘土鉱物層間にインターカレートする際に、用いるポリ塩基の分子量が大きい場合には、水膨潤性粘土鉱物が凝集しやすくなる傾向にあると考えられるため、好ましくは平均分子量100万以下、さらには、平均分子量10万以下のものが好適である。

ポリ塩基を水膨潤性粘土鉱物にインターカレートさせる際には、通常は、適当な濃度の水溶液として使用する。

本発明にかかる酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体に使用できる酸性染料としては、ポリ塩基と静電的相互作用で層間に包摂できるものであれば、いずれも使用することができる。具体的な例としては、赤色2号、赤色3号、赤色102号、赤色104-1号、赤色105-1号、赤色106号、黄色4号、黄色5号、緑色3号、青色1号、青色2号、赤色227号、赤色230-1号、橙色205号、黄色202-1号、黄色203号、緑色204号、青色205号、褐色201号、赤色401号、赤色504号、橙色402号、黄色403-1号、黄色406号、黄色407号、緑色401号、紫色401号、黒色401号などが挙げられる。また、カルミン酸、ラツカイン酸など天然の酸性染料なども用いることができる。

酸性染料を水膨潤性粘土鉱物にインターカレートさせる際には、通常は、適当な濃度の水溶液として使用する。

本発明で用いられる水膨潤性粘土鉱物としては、特に限定されるものではないが、具体的な例としては、スメクタイト属の層状ケイ酸塩鉱物が挙げられ、たとえばモンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライトなどであり、これらは天然または合成品のいずれであっても良い。市販品では、クニピア、スメクトン（クニミネ工業）、ビーガム（バンダービルト社）、ラポナイト（ラポルテ社）、フッ素四珪素雲母などが挙げられる。本発明の実施にあたっては、これらのスメクタイト属の層状ケイ酸塩の内から、1種または2種以上を任意に選択して用いることができる。

水膨潤性粘土鉱物は、その一次粒子径が1ミクロン以下であることが好ましく、より好ましくは0.5ミクロン以下であることが望ましい。

また、水膨潤性粘土鉱物は、カチオン交換等量（CMC）が高いものほど、包摂できるポリ塩基、酸性染料の量が多くなるので、より好適である。ポリ塩基や酸性染料をインターカレートする場合や、得られた酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体を基盤粉体上に被覆する際には、粘土鉱物をゲル化しない程度の濃度で、水中に分散させた分散液の状態で使用する。

酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体の調製は、水膨潤性粘土鉱物と、ポリ塩基と、酸性染料とを、水中で接触させることにより行うことができる。例えば、水膨潤性粘土鉱物を、ゲル化しない程度の濃度（例えば、1～5質量%）で水に十分に分散させ、水懸濁液を調製する。これに、ポリ塩基水溶液を混合後、酸性染料水溶液をさらに混合する。得られた混合液を、必要に応じて固液分離（遠心分離等）、水洗、乾燥、粉碎して、酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体の粉末を得ることができる。酸性染料をポリ塩基より先に添加したり、ポリ塩基と酸性染料とを混合した水溶液を水膨潤性粘土鉱物水懸濁液に添加することもできるが、好ましくは、ポリ塩基を先に添加して十分にインターカレートさせてから、酸性染料を添加する。

ポリ塩基、酸性染料を水膨潤性粘土鉱物と混合する際の条件は、用いる原料等により適宜決定すればよいが、通常は室温で1～24時間攪拌である。

また、本発明にかかる酸性染料積層顔料は、上記のようにして得られた酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体を、静電的相互作用により、正負反対の表面電荷を有する基盤粉体表面に、静電的な相互作用により吸着・被覆することにより、基盤粉体粒子上に、1層または2層以上吸着させて、連続的に積層したものである。

なお、基盤としたい粉体の表面電荷が、酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体の表面電荷と同じ符号である場合には、該粉体表面上に、イオン性官能基を2以上有するイオン性分子からなる層を設け、酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体と反対の表面電荷を持つようにすることにより、基盤粉体として用いることができる。

また、このような基盤粉体表面上に、酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体が2層以上積層されたものも本発明の酸性染料積層顔料である。この場合には、酸性染料－水

膨潤性粘土鉱物複合体からなる各層の間に、酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体層と反対表面電荷を有する層を設けることにより、各層を静電的相互作用により積層することができる。具体例を挙げれば、基盤粉体表面上に、酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体からなる層を吸着させ、さらに、この上に酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体層と反対表面電荷のイオン性分子層を吸着させ、さらに酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体層、イオン性分子層を交互に静電的相互作用により吸着させることができる。

従って、本発明の酸性染料積層顔料においては、各層は正負が交互に連続的に積層されているものである。

なお、本発明において「表面電荷」とは、移動相溶媒として0.1M NaCl水溶液を用い、LEZA60（大塚電子社製）にて測定したゼータ電位（ ζ 電位）である。

本発明で基盤として用いられる粉末成分としては、本発明の効果を損なわない範囲で利用できる。具体的な粉体の例としては、タルク、カオリン、雲母、絹雲母（セリサイト）、白雲母、金雲母、合成雲母、紅雲母、黒雲母、リチア雲母、バーミキュライト、焼成雲母、焼成タルク、焼成セリサイトなどの焼成粘土鉱物、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸ストロンチウム、タングステン酸金属塩、マグネシウム、シリカ、ゼオライト、ガラス、硫酸バリウム、焼成硫酸カルシウム（焼セッコウ）、リン酸カルシウム、フッ素アパタイト、ヒドロキシアパタイト、セラミックパウダー、金属石鹸（ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウムなど）、窒化ホウ素グラファイト等の無機粉末；PMMA、シリコーン樹脂パウダー、ナイロンパウダー、シルクパウダー、ウールパウダー、ウレタンパウダー、PTFE等の有機粉末；二酸化チタン、酸化亜鉛等の無機白色系顔料；酸化鉄（ベンガラ）、チタン酸鉄等の無機赤色系顔料； γ -酸化鉄等の無機褐色系顔料；黄酸化鉄、黄土等の無機黄色系顔料；黒酸化鉄、カーボンブラック、低次酸化チタン等の無機黒色系顔料；マンゴバイオレット、バルトバイオレット等の無機紫色系顔料；酸化クロム、水酸化クロム、チタン酸コバルト等の無機緑色系顔料；群青、紺青等の無機青色系顔料；酸化チタンコーテッドマイカ、酸化チタンコーテッドオキシ塩化ビスマス、酸化チタン

コーテッドタルク、着色酸化チタンコーテッドマイカ、オキシ塩化ビスマス、魚鱗箔等の無機パール顔料；アルミニウムパウダー、銅パウダー等の金属粉末顔料；赤色201号、赤色202号、赤色204号、赤色205号、赤色220号、赤色226号、赤色228号、赤色405号、橙色203号、橙色204号、黄色205号、黄色401号、青色404号等の有機顔料；赤色3号、赤色104号、赤色106号、赤色227号、赤色230号、赤色401号、赤色505号、橙色205号、黄色4号、黄色5号、黄色202号、黄色203号、緑色3号、青色1号等のジルコニウムレーキ、バリウムレーキ、アルミニウムレーキ等の有機レーキ顔料等が挙げられる。

本発明で用いる基盤粉体としては、平均粒子径が0.1～1000 μ mのものが好適である。

本発明の酸性染料積層顔料は、上記酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体と、基盤粉体とを水中で接触させることにより調製することができる。具体的には、例えば、上記酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体水分散液中に、基盤粉体を添加し、均一に分散させ、次いで必要に応じて固液分離、水洗、乾燥等を行うことにより顔料粉末を得ることができる。分散には、超音波処理等を用いてもよい。また、前記酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体水分散液としては、酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体調製における固液分離前の分散液を用いてもよいし、あるいは酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体を粉体として得た後に水に再分散したものを用いてもよい。酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体と基盤粉体との処理条件は、用いる原料等により適宜決定すればよいが、通常室温で1～24時間混合する。

用いる基盤粉体の表面電荷が、酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体の表面電荷（通常はプラスの表面電荷を有する）と同符号である場合には、イオン性分子により基板粒子の表面電荷を逆にする必要がある。その際に用いるイオン性分子としては、2つ以上のイオン性官能基を有する高分子電解質を用いることができ、イオン性官能基の種類によって、ポリ酸とポリ塩基に分類することができる。

ポリ酸は電離するとプロトンを解離してポリアニオンを生じる。ポリ酸の例としては、ポリリン酸、ポリビニルあるいはポリスチレン硫酸、ポリビニルあるいはポリス

チレンスルホン酸、ポリビニルカルボン酸などが挙げられる。それぞれの塩の例としては、ポリフォスフェート、ポリスルフェート、ポリスルホネート、ポリアクリレート、ポリカルボネートである。

また、ポリ塩基の例としては、ポリエチレンアミン、ポリビニルアミン、ポリビニルピリジンなどのポリアミンやポリジアリルジメチルアンモニウムクロライドなどのポリアンモニウム塩などが挙げられる。

これら高分子電解質は、酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体を2層以上積層化する際にも、その表面の電荷の正負を反転させるために使用することができる。

これらの高分子電解質は、用いる際には適度な濃度で水中に分散させた状態で使用する。具体的には、高分子電解質水溶液に、正負反対の表面電荷を有する被処理粉体（基盤粉体や、酸性染料積層顔料）を添加することにより、被処理粉体表面上に高分子電解質を静電的に吸着させることができる。

本発明の酸性染料積層顔料は、本発明の効果を損なわない限り、公知の方法により表面処理を行うこともできる。例えば、疎水化する際には、シリコーン処理、フッ素変性アルキル処理、高級脂肪酸、高級アルコール、脂肪酸エステル、金属石鹸、アミノ酸、アルキルフォスフェート、カチオン活性剤、デキストリン脂肪酸エステル等が挙げられる。また、その他の表面処理も適当可能である。本発明は、このような表面処理された酸性染料積層顔料も包含するものである。

以上のようにして得られた本発明の酸性染料積層顔料は、基盤粉体表面に酸性染料を包摂した粘土鉱物が吸着及び／又は被覆された粉体であり、その粒径は、基盤粉体の粒径や積層回数等により、幅広い範囲で調整可能である。また、本発明の酸性染料積層顔料は、濾過や遠心分離で容易に固液分離でき、また、凝集性も低いので、簡単な粉砕でそのまま顔料として使用可能である。また、酸性染料が粘土鉱物の層間にインターカレートされた状態で基盤上に強固に保持されているため、耐溶出性、耐光性、耐塩素性が非常に高い。さらに、積層により、酸性染料含有量を簡単に増量でき、着色性、発色性を高めることができる。また、基盤粉体の粒径や屈折率によって、透明性の高いものから隠蔽性の高いものまで調製することが可能であると考えられる。

本発明にかかる化粧料は、上記酸性染料積層顔料の他、通常化粧料や医薬品に用いられる成分を本発明の効果を損なわない範囲で配合し、常法により製造することができる。例えば、油分としては、ジメチルポリシロキサン、環状ジメチルポリシロキサンの他、メチルフェニルポリシロキサン等のシリコーン油、スクワラン、流動パラフィン、軽質イソパラフィン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス、オゾケライト、セレシン等の各種炭化水素油、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、イソステアリン酸、ベヘン酸等の高級脂肪酸、セチルアルコール、ステアarylアルコール、オレイルアルコール、バチルアルコール等の高級アルコール、セチル-2-エチルヘキサノエート、2-エチルヘキシルパルミテート、2-オクチルドデシルミリステート、ネオペンチルグリコール-2-エチルヘキサノエート、トリオクタン酸グリセリド、2-オクチルドデシルオレート、イソプロピルミリステート、ミリスチルミリステート、トリイソステアリン酸グリセリド、トリオレイン酸グリセリド、トリヤシ油脂肪酸グリセリド等のエステル類、オリーブ油、アボガド油、ホホバ油、ヒマワリ油、サフラワー油、椿油、シア脂、マカデミアナッツ油、ミンク油、ラノリン、酢酸ラノリン、液状ラノリン、ヒマシ油等の油脂、モクロウ等のロウ類、パーフルオロポリエーテル、パーフルオロカーボン等のフッ素系油分、トリメチルシロキシケイ酸、MDQレジン等のシリコーンレジン、高分子シリコーンゴム、アクリル変性シリコーン共重合体等の高分子類等である。その他、粉末成分、色材、皮膜形成剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、塩類、防腐剤、増粘剤、保湿剤、香料、水性成分等の他、ビタミン、ホルモン、美白剤、消炎剤等の薬剤等が挙げられる。

本発明の化粧料の例としては特に限定されず、たとえば油性ファンデーション、乳化ファンデーション、パウダリーファンデーション、両用ファンデーション、おしろい、頬紅、プレストパウダー、チークカラー、口紅、アイライナー、マスカラ、アイシャドウ、ネイルエナメルなどのメーキャップ化粧料や乳液、ローション、クリーム、サンスクリーン、化粧下地などのスキンケア化粧料が挙げられる。

本発明にかかる酸性染料積層顔料は、基本的には非水溶性の粉体であり、基剤中に

分散して着色顔料的に用いられるものである。

一方、本発明で得られる酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体は、染料のような水系着色剤として用いることができる。本発明にかかる酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体を水中に添加すると、膨潤して高分散し、透明性の高い着色水溶液状とすることができるので、通常の酸性染料と同様な用途に使用することができる。しかも、本発明の酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体は、耐光性、耐塩素性に非常に優れている。

酸性染料は、塩素や光による退色の問題があり、例えば、青色1号や褐色201号のような酸性染料は、耐塩素性が極めて悪く、水道水に添加しただけで退色してしまう。その他の酸性染料も、塩素や光による影響がある。

本発明の酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体は、耐光性、耐塩素性に優れ、また、発色性、透明性も非常に高いので、水系着色剤として非常に有用である。

本発明の酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体を配合した着色水系組成物としては、例えば可溶化系、乳化系、分散系等の水相を有する化粧料が挙げられる。具体的には、スキンローション、拭き取り化粧水、乳液、クリーム、サンスクリーン等のスキンケア化粧料、ファンデーション、ルージュ、チーク等のメイクアップ化粧料などが例示できる。また、化粧料以外にも、水相の着色剤として特に限定されることなく用いることができ、例えば、芳香組成物、保冷剤、玩具、雑貨用品、展示用組成物などが挙げられる。また、公園やテーマパーク等の人工河川、人工池等の着色にも効果的であると考えられる。

2-2 水溶性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体

本発明にかかる水溶性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体は、水膨潤性粘土鉱物の層間に、非イオン性親水性高分子と、水溶性染料とをインターカレートさせたものである。

本発明にかかる水溶性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体は、水膨潤性粘土鉱物の層間に非イオン性親水性高分子をインターカレートすることにより、水溶性染料を層間に容易にインターカレートすることができる。これは、非イオン性親水性高分子の存在により水膨潤性粘土鉱物の層間の親水性が強くなり、水溶性染料が共吸着するためであると考えられる。インターカレートした水溶性染料は、洗浄によっても容易に脱着

しない。

なお、本発明にかかる水溶性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体においては、酸性染料以外の水溶性染料、例えば水溶性の塩基性染料等も用いることができる。

本発明にかかる水溶性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体に用いる非イオン性親水性高分子としては、例えばポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレンオキシド、エチレンオキシド・プロピレンオキシドブロック共重合体等の合成高分子；セルロース及びその誘導体、デンプン及びその誘導体等の多糖類などが挙げられる。このうち、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールが好適に用いられる。

これら非イオン性親水性高分子の分子量は種々のものがあり、本発明においては、水溶性染料を粘土鉱物中に十分包持し得るものであれば、分子量は特に限定されない。しかしながら、水膨潤性粘土鉱物層間にインターカレートする際に、用いる非イオン性親水性高分子の分子量が大きい場合には、水膨潤性粘土鉱物が凝集しやすくなる傾向にあると考えられるため、好ましくは平均分子量100万以下、さらには、平均分子量10万以下のものが好適である。

非イオン性親水性高分子を水膨潤性粘土鉱物にインターカレートさせる際には、通常は、適当な濃度の水溶液として使用する。

本発明にかかる水溶性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体に使用できる水溶性染料としては、非イオン性親水性高分子と共吸着して層間に包摂できるものであれば、いずれも使用することができる。具体的な例としては、酸性染料である赤色2号、赤色3号、赤色102号、赤色104-1号、赤色105-1号、赤色106号、黄色4号、黄色5号、緑色3号、青色1号、青色2号、赤色227号、赤色230-1号、橙色205号、黄色202-1号、黄色203号、緑色204号、青色205号、褐色201号、赤色401号、赤色504号、橙色402号、黄色403-1号、黄色406号、黄色407号、緑色401号、紫色401号、黒色401号などが挙げられる。また、カルミン酸、ラツカイン酸など天然の酸性染料なども用いることができる。また、塩基性染料として、ローダミンB、メチレンブルー、マゼンダ、オーラミン、メチルパイオレット、マラカイトグリーン、ビスマルクブラウン、モーヴェイ

ン等が挙げられる。

水溶性染料を水膨潤性粘土鉱物にインターカレートさせる際には、通常は、適当な濃度の水溶液として使用する。

本発明にかかる水溶性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体に用いられる水膨潤性粘土鉱物としては、特に限定されるものではないが、具体的な例としては、スメクタイト属の層状ケイ酸塩鉱物が挙げられ、たとえばモンモリロナイト、パイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライトなどであり、これらは天然または合成品のいずれであっても良い。市販品では、クニピア、スメクトン（クニミネ工業）、ビーガム（バンダービルト社）、ラポナイト（ラポルテ社）、フッ素四珪素雲母などが挙げられる。本発明の実施にあたっては、これらのスメクタイト属の層状ケイ酸塩の内から、1種または2種以上を任意に選択して用いることができる。

水膨潤性粘土鉱物は、その一次粒子径が1ミクロン以下であることが好ましく、より好ましくは0.5ミクロン以下であることが望ましい。

非イオン性親水性高分子や水溶性染料をインターカレートする場合には、粘土鉱物をゲル化しない程度の濃度で、水中に分散させた分散液の状態で使用する。

水溶性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体の調製は、水膨潤性粘土鉱物と、非イオン性親水性高分子と、水溶性染料とを、水中で接触させることにより行うことができる。例えば、水膨潤性粘土鉱物を、ゲル化しない程度の濃度（例えば、1～5質量%）で水に十分に分散させ、水懸濁液を調製する。これに、非イオン性親水性高分子水溶液を混合後、染料水溶液をさらに混合する。得られた混合液を、必要に応じて固液分離（遠心分離等）、水洗、乾燥、粉碎して、水溶性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体の粉末を得ることができる。染料を非イオン性親水性高分子より先に添加したり、非イオン性親水性高分子と水溶性染料とを予め混合した水溶液を水膨潤性粘土鉱物水懸濁液に添加することもできるが、好ましくは、非イオン性親水性高分子を先に添加して十分にインターカレートさせてから、水溶性染料を添加する。また、水膨潤性粘土鉱物に非イオン性親水性高分子をインターカレートさせたものを一旦粉末化し、これを水中に再分散した分散液に水溶性染料を混合することもできる。

非イオン性親水性高分子、水溶性染料を水膨潤性粘土鉱物と混合する際の条件は、用いる原料等により適宜決定すればよいが、通常は室温で1～24時間攪拌である。

本発明で得られる水溶性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体は、水溶性染料のような水系着色剤として用いることができる。本発明にかかる水溶性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体を水中に添加すると、膨潤して高分散し、透明性の高い着色水溶液状とすることができるので、通常の水溶性染料と同様な用途に使用することができる。しかも、本発明の水溶性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体は、耐塩素性に非常に優れている。

水溶性の酸性染料は、塩素や光による退色の問題があり、例えば、褐色201号のような酸性染料は、耐塩素性が極めて悪く、水道水に添加しただけで退色してしまう。また、その他の酸性染料も、塩素や光による影響がある。これに対して、本発明の水溶性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体は、耐塩素性に優れ、また、発色性、透明性も非常に高いので、水系着色剤として非常に有用である。また、耐光性の改善も期待できる。

本発明の水溶性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体を配合した着色水系組成物としては、例えば可溶化系、乳化系、分散系等の水相を有する化粧料が挙げられる。具体的には、スキンローション、拭き取り化粧水、乳液、クリーム、サンスクリーン等のスキンケア化粧料、ファンデーション、ルージュ、チーク等のメイクアップ化粧料などが例示できる。また、化粧料以外でも、水相の着色剤として特に限定されることなく用いることができ、例えば、芳香組成物、保冷剤、玩具、雑貨用品、展示用組成物などが挙げられる。また、公園やテーマパーク等の人工河川、人工池等の着色にも効果的であると考えられる。

以下に本発明の好適な実施例を挙げて説明するが、これにより本発明の技術的範囲は限定されるものではない。なお、配合量は特に断りのない限り質量%で示す。

まず最初に、本発明にかかる水膨潤性粘土鉱物積層粉体の実施例を示す。

1. 水膨潤性粘土鉱物積層粉体

水膨潤性粘土鉱物積層粉体の調製

本発明者らは、合成フッ素金雲母上に、高分子電解質としてポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド (PDDA)、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (PSS)、水膨潤性粘土鉱物としてラポナイトを用い、それぞれの表面電荷又はイオン電荷が正負交互となるような積層粉体の調製を試み、生成物についての評価、検討を行った。

実施例 1-1 ラポナイト/PDDA/合成フッ素金雲母積層粉体

負に荷電している平均粒子径 $30\ \mu\text{m}$ の合成フッ素金雲母 (トピー工業社製) を、カチオン性の高分子電解質であるポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド (PDDA) (Aldrich製 MW: <200000) 1%水溶液中に浸漬させることにより、PDDAをフッ素金雲母上に吸着させ、PDDA/合成フッ素金雲母積層粉体を調製した。なお、得られた積層粉体は、PDDA吸着後、水で十分に洗浄した。

つづいて、負に荷電している水膨潤性粘土鉱物であるラポナイトXLG (ラポルテ社製) をゲル化しない程度の濃度 (<2%) で水中に分散させ、透明な分散液が得られるまで、攪拌混合しラポナイト水分散液を調整した。

得られたラポナイト水分散液中に、上記PDDA/合成フッ素金雲母積層体を、ラポナイト:PDDA/合成フッ素金雲母積層体の質量比が1:1の割合となるようにして加え、攪拌混合し、その後、ろ過、洗浄、乾燥を行い、ラポナイト/PDDA/合成フッ素金雲母積層粉体を得た。

実施例 1-2 ラポナイト/PDDA/PSS/PDDA/合成フッ素金雲母積層粉体

実施例 1-1 と同様にして、PDDAをフッ素金雲母上に吸着させて得られたPDDA/合成フッ素金雲母積層粉体を、アニオン性の高分子電解質であるポリスチレンスルホン酸ナトリウム (PSS) (Aldrich製 MW: 70000) 1%水溶液に浸漬させることによって、粉体表面にPSSを吸着させ、さらに上記PDDAの吸着操作を再び行うことによって、PDDA/PSS/PDDA/合成フッ素金雲母積層粉体を調整した。なお、得られた積層粉体は、各高分子電解質を吸着後、水で十分に洗浄してから、次の操作を行った。

つづいて、実施例 1-1 と同様にして得られたラポナイト水分散液中に、上記PDDA/PSS/PDDA/合成フッ素金雲母積層粉体をラポナイト:PDDA/PSS/PDDA/合成フッ素金雲母積層粉体の質量比が1:1の割合となるようにして加え、攪拌混合し、その後、ろ過、洗浄、乾燥を行い、ラポナイト/PDDA/PSS/PDDA/合成フッ素金雲母積

層粉体を得た。

以上のようにして得られた実施例 1-1、1-2 の各積層粉体について、CHN 元素分析、 ζ 電位測定、DFM 測定により、評価を行った。なお、各評価における分析及び測定に際し、用いた装置及び条件は以下の通りである。

CHN 元素分析：2400II CHNS/O (パーキンエルマー社製)

ζ 電位測定：LEZA60 (大塚電子社製) 移動相溶媒：0.1M NaCl 水溶液

DFM 測定：SPA400/3800N (セイコーインスツルメント社製)

カンチレバー：DF-20 (セイコーインスツルメント社製) (SiN 製 ばね乗数：20N/m)

実施例 1-1、1-2 の積層粉体の各処理段階における、CHN 元素分析により得られた C%、及び ζ 電位を表 1 に、実施例 1-1 の積層粉体の各処理段階における DFM 像を図 1～3 に示す。

表 1

	C% n : 2	ζ 電位/mV
合成フッ素金雲母	0	-26.1
PDDA/合成フッ素金雲母	0.40	+28.2
PSS/PDDA/合成フッ素金雲母	0.78	-32.2
PDDA/PSS/PDDA/合成フッ素金雲母	1.22	+30.1
ラポナイト/PDDA/合成フッ素金雲母 (実施例 1-1)	0.40	-13.2
ラポナイト/PDDA/PSS/PDDA/ 合成フッ素金雲母 (実施例 1-2)	1.21	-15.2

表 1 の CHN 元素分析の結果に示されるように、PDDA 吸着後、PSS/PDDA 吸着後、PDDA/PSS/PDDA 吸着後の何れの場合も炭素量は増大しており、高分子電解質が吸着していることが確認された。また、ラポナイト処理後は、処理前と比較して炭素量はほとんど変化していないことから、ラポナイト処理に際して高分子電解質の脱着が

起こっていないことが確認された。

また、表1の ζ 電位測定結果に示されるように、未処理の合成フッ素金雲母表面の ζ 電位は-26mV程度であり、表面は負に帯電している。これに対して、PDDA/合成フッ素金雲母では表面がポリカチオンで覆われるため、表面の ζ 電位は+28mV程度となり表面が正に帯電している。さらに、ラポナイト/PDDA/合成フッ素金雲母では表面の ζ 電位は-13mV程度に変化しており、表面電位が負であるラポナイトが積層されていることが確認される。同様にラポナイト/PDDA/PSS/PDDA/合成フッ素金雲母においても、表面 ζ 電位は-15mV程度であり、表面がラポナイトで積層されていることが確認される。

図1～3に示されているように、DFM測定による各種粉体の表面形状観察を行ったところ、未処理の合成フッ素金雲母（図1）と、PDDA/合成フッ素金雲母（図2）の表面の形状に大きな違いは無い。一方で、ラポナイト/PDDA/合成フッ素金雲母（図3）では、表面が20～40nm程度の粒子で隙間無く覆われていることが確認された。また、高さ方向のラフネスも5～10nm程度であり、凹凸無く非常に均一に積層されていることがわかる。なお、ラポナイト/PDDA/PSS/PDDA/合成フッ素金雲母についても、同様のDFM像が観察された。これにより、基盤となる粉体の表面状が水膨潤性粘土鉱物により均一に覆われた、新規な水膨潤性粘土鉱物積層粉体が調製されたことが確認された。

積層粉体上へのカチオン性機能性分子の吸着

つづいて、本発明者らは、カチオン性機能分子としてジメチルジステアリルアンモニウムクロリド（2C18）を用い、上記のようにして得られた積層粉体表面上への吸着を試み、生成物についての評価、検討を行った。

実施例1－3 2C18/ラポナイト/PDDA/合成フッ素金雲母

実施例1－1のラポナイト/PDDA/合成フッ素金雲母を、80℃に加温した5mMジメチルジステアリルアンモニウムクロライド（2C18）水溶液中に添加（質量比でラポナイト/PDDA/合成フッ素金雲母：2C18＝50：1）し、1時間攪拌混合した。その後、80℃の水にて水洗した後、ろ過、乾燥を行い2C18/ラポナイト/PDDA/合成フッ素金雲母を得た。

以上のようにして得られた実施例 1 - 3 の積層粉体に関して、CHN 元素分析、水接触角測定、化粧品専門パネルによる官能評価を、積層粉体単体で、及びそれを配合したパウダリーファンデーションの系で行った。パウダリーファンデーションの配合処方を表 3 に、粉体単体及び化粧料配合時の評価結果を表 2 及び表 4 に示す。なお、官能評価の評価内容は以下の通りである。

滑らかさ・のび：20 名の女性パネラーに試料を塗布し、滑らかさ及びのび感について評価した。

- ◎ 17 名以上が良いと回答
- 12 名～16 名
- △ 9 名～11 名
- × 5 名～8 名
- ×× 4 名以下

化粧持続性：20 名の女性パネラーに試料を塗布し、化粧料持続性について評価した。

- ◎ 17 名以上が良いと回答
- 12 名～16 名
- △ 9 名～11 名
- × 5 名～8 名
- ×× 4 名以下

粉体単体評価

表 2

	C %	水接触角	滑らかさ・のび
合成フッ素金雲母	0 %	測定不能 (< 5°)	△
ラポナイト/PDDA/ 合成フッ素金雲母 (実施例 1 - 1)	0.4 %	測定不能 (< 5°)	△
2C18/ラポナイト/PDDA/ 合成フッ素金雲母 (実施例 1 - 3)	1.44 %	55.3°	◎

表 3

パウダリーファンデーション

	配合例 1-1	比較例 1-1
2C18/α ナイト/PDDA/合成フッ素金雲母	4 0	—
合成フッ素金雲母	—	4 0
タルク	TO 1 0 0	TO 1 0 0
二酸化チタン	1 0 . 5	1 0 . 5
微粒子二酸化チタン	5	5
酸化鉄赤	0 . 8	0 . 8
酸化鉄黄	2	2
酸化鉄黒	0 . 1	0 . 1
球状ナイロンパウダー	3	3
球状PMMAパウダー	5	5
流動パラフィン	4	4
ワセリン	4	4
ソルビタンセスキイソステアレート	0 . 8	0 . 8
パラベン	適 量	適 量
酸化防止剤	適 量	適 量
香料	適 量	適 量

(製法) 処方中の粉末成分と油相成分をヘンシェルミキサーにて混合し、パルペライザーで2回粉碎した後、容器（樹脂製中皿）内に充填し、公知の方法で乾式プレス成型した。

化粧料配合評価

表 4

	滑らかさ・のび	化粧持続性
配合例 1-1	◎	○
比較例 1-1	△	△

上記表 2 より、2C18による表面処理前後で、CHN元素分析より得られたC%の値が1%程度増加していた。また、水接触角測定からは、表面処理前では粉末表面が親水性を示しているが、2C18による表面処理後では、撥水性を示していた。

これらのことから、ラポナイトが均一被覆されていることにより、負電荷及びカチオン交換サイトを有している表面に、カチオン性の機能性分子であるジメチルジステアリルアンモニウムが吸着していることが確認された。また、化粧品専門パネルによる粉体単体の評価では、2C18処理後では、処理前と比較して、すべり感や滑らかさが改善されていることがわかった。また、上記表 4 より、ファンデーションの系での評価でも、配合実施例 1-1 は比較配合例 1-1 と比較して、すべり感や滑らかさが向上しており、また表面が撥水性を示すことに起因すると考えられる化粧もち持続効果も向上した。

水溶性高分子及び多価アルコールをインターカレートした水膨潤性粘土鉱物

さらに、本発明者らは、機能性分子として、水溶性高分子であるポリビニルピロリドン (PVP)、及び多価アルコールであるグリセリンをインターカレートした水膨潤性粘土鉱物を調製し、これらを用いて前記実施例と同様に積層粉体の調製を試み、生成物についての評価、検討を行った。

PVP/ラポナイト複合粉体

水膨潤性粘土鉱物のひとつであるラポナイトXLG (ラポルテ社製) をゲル化しない程度の濃度 (<2%) で水中に分散させ、透明な分散液が得られるまで、攪拌混合しラポナイト水分散液を調整した。この分散液に水溶性高分子のひとつであるポリビニルピロリドン (TCI製、分子量: 10000) の5%水溶液を重量比でラポナイト:PVP=1:2になるように添加し、30分間攪拌し、遠心分離、水洗、室温乾燥した後、PVP/ラポナイト複合体を得た。

グリセリン/ラポナイト複合粉体

多価アルコールであるグリセリンを用い、上記PVP/ラポナイト複合粉体と同様にしてグリセリン/ラポナイト複合体を得た。

なお、以上のようにして得られたPVP/ラポナイト複合粉体、及びグリセリン/ラポナイト複合粉体について、PVP又はグリセリンがラポナイト層間にインターカレー

トされているかどうか、XRD測定による確認を行った。

XRD測定

ラポナイトXLGのXRD測定より、ラポナイトの(001)に起因する回折ピークが14.5Åに見られたのに対して、PVP/ラポナイトのXRD測定では、(001)に起因するピークが29.0Åに見られた。このことから、ラポナイトの基本面間隔が約14.5Å広がり、ラポナイトの層間にPVPがインターカレートしていることが確認された。同様に、グリセリン/ラポナイトに関しても、基本面間隔が約4.0Å広がり、グリセリンがラポナイト層間にインターカレートしていることが確認された。

実施例1-4 (PVP/ラポナイト)/PDDA/白雲母

基盤粉体として白雲母を用い、実施例1-1と同様にして、10%のPDDA水溶液中に白雲母を重量比でPDDA:白雲母=10:1になるような割合で添加し、攪拌混合後、ろ過洗浄を行いPDDA/白雲母を得た。なお、得られた白雲母は、CHN元素分析よりC%が0.45%となり、ζ電位は+38mVとなり、白雲母表面を十分な量のPDDAが吸着していることを確認した。このPDDA/白雲母を、上記PVP/ラポナイト複合粉体がゲル化しない程度の濃度に調整した水分散体に添加し、攪拌混合後、ろ過、水洗を行い、(PVP/ラポナイト)/PDDA/白雲母を得た。

実施例1-5 (グリセリン/ラポナイト)/PDDA/白雲母

実施例1-4と同様にして、上記グリセリン/ラポナイト複合粉体を用い、(グリセリン/ラポナイト)/PDDA/白雲母を得た。

以上のようにして得られた(PVP/ラポナイト)/PDDA/白雲母、及び(グリセリン/ラポナイト)/PDDA/白雲母複合体に関して、化粧品専門パネルによる官能評価を、それらを配合したパウダリーファンデーションの系で行った。配合処方を表5に、評価結果を表6に示す。なお、官能評価の評価内容は以下の通りである。

しっとり感・滑らかさ：20名の女性パネラーに試料を塗布し、しっとり感、滑らかさについて評価した。

- ◎ 17名以上が良いと回答
- 12名～16名

- △ 9名～11名
 × 5名～8名
 ×× 4名以下

表 5

	配合例 1-2	配合例 1-3	比較例 1-2
(PVP/ラボナイト)/PDDA/白雲母	40	—	—
(グリセリン/ラボナイト)/PDDA/白雲母	—	40	—
白雲母	—	—	40
タルク	TO 100	TO 100	TO 100
二酸化チタン	10.5	10.5	10.5
微粒子二酸化チタン	5	5	5
酸化鉄赤	0.8	0.8	0.8
酸化鉄黄	2	2	2
酸化鉄黒	0.1	0.1	0.1
球状ナイロンパウダー	3	3	3
球状シリコーンパウダー	5	5	5
流動パラフィン	4	4	4
ジメチコン	4	4	4
ソルビタンセスキステアレート	0.8	0.8	0.8
パラベン	適量	適量	適量
酸化防止剤	適量	適量	適量
香料	適量	適量	適量

(製法) 処方中の粉末成分と油相成分をヘンシェルミキサーにて混合し、パルペライザーで2回粉碎した後、容器（樹脂製中皿）内に充填し、公知の方法で乾式プレス成型した。

表 6

しっとり感・滑らかさ	
配合例 1 - 2	○
配合例 1 - 3	○
比較例 1 - 2	×

以上の結果より、予め水膨潤性粘土鉱物層間に水溶性高分子や多価アルコールをインターカレートさせた複合体を基板となる粉体上に積層することにより、これを化粧品に配合した場合に、しっとり感、滑らかな感触を付与することが可能となることが見出された。

染料/水膨潤性粘土鉱物複合体、染料/水溶性高分子/水膨潤性粘土鉱物複合体

つづいて、本発明者らは、水膨潤性粘土鉱物に予め染料を複合化した複合体、及び水膨潤性粘土鉱物層間に水溶性高分子をインターカレートしさらに染料を共吸着させた複合体を調整し、これらを用いて前記実施例と同様に積層粉体の調製を試み、生成物についての評価、検討を行った。

染料/水膨潤性粘土鉱物複合粉体

スダンIII/ラポナイト複合粉体

スダンIIIトルエン溶液（0.2%）10mlに水膨潤性粘土鉱物のひとつであるラポナイトXLG（ラポルテ社製）を3g加え、攪拌混合した後、遠心分離、減圧乾燥後、スダンIII/ラポナイト複合体を得た。得られた粉末は赤色を呈していた。

ビオラミンR/ラポナイト複合粉体

ビオラミンRエタノール溶液（0.05%）20mlにラポナイトXLG（ラポルテ社製）を3g加え、攪拌混合した後、遠心分離、減圧乾燥後、ビオラミンR ラポナイト複合体を得た。得られた粉末は赤色を呈していた。

アリズリンパープル/ラポナイト複合粉体

アリズリンパープルエタノール溶液（0.07%）10mlにラポナイトXLG（ラポルテ社製）を3g加え、攪拌混合した後、遠心分離、減圧乾燥後、アリズリンパープル/ラポナイト複合体を得た。得られた粉末は青紫色を呈していた。

クロロフィルa/ラポナイト複合粉体

クロロフィルaトルエン溶液（2%）10mlにラポナイトXLG（ラポルテ社製）を3g加え、攪拌混合した後、遠心分離、減圧乾燥後、クロロフィルa/ラポナイト複合粉体を得た。得られた粉末は緑色を呈していた。

染料/水溶性高分子/水膨潤性粘土鉱物複合粉体

ビオラミンR/PVP/ラポナイト複合粉体

ビオラミンRエタノール溶液（0.05%）20mlに上記PVP/ラポナイトを3g加え、攪拌混合した後、遠心分離、減圧乾燥後、ビオラミンR/PVP/ラポナイト複合粉体を得た。得られた粉末は赤色を呈していた。

なお、脂溶性の色素であるスダンIIIやアリズリンパープルは、ホストがPVP/ラポナイトの場合は吸着しなかった。このことから、水溶性のビオラミンRは水溶性高分子であるPVP層に共吸着されていることが示唆された。

実施例1-6 ((スダンIII/ラポナイト)/PDDA)₅/合成フッ素金雲母

基盤粉体として合成フッ素金雲母を用い、実施例1-1と同様にして、5%のPDDA水溶液中に合成フッ素金雲母を重量比でPDDA:合成フッ素金雲母=1:1になるような割合で添加し、攪拌混合後、ろ過洗浄を行い、PDPA/合成フッ素金雲母を得た。このPDPA/合成フッ素金雲母を上記のスダンIII/ラポナイト複合粉体をゲル化しない程度の濃度に調整した水分散体に添加し、攪拌混合後、ろ過、水洗を行い、(スダンIII/ラポナイト)/PDPA/合成フッ素金雲母を得た。さらに、さらに上記のPDPA被覆工程からの一連の工程を5回行い5層構造の((スダンIII/ラポナイト)/PDPA)₅/合成フッ素金雲母を得た。

実施例1-7 ((アリズリンパープル/ラポナイト)/PDPA)₅/合成フッ素金雲母

実施例1-6と同様にして、上記アリズリンパープル/ラポナイト複合粉体を用い、((アリズリンパープル/ラポナイト)/PDPA)₅/合成フッ素金雲母を得た。

実施例1-8 ((クロロフィルa/ラポナイト)/PDPA)₅/合成フッ素金雲母

実施例1-6と同様にして、上記クロロフィルa/ラポナイト複合粉体を用い、((クロロフィルa/ラポナイト)/PDPA)₅/合成フッ素金雲母を得た。

実施例1-9 ((ビオラミンR/ラポナイト)/PDPA)₅/合成フッ素金雲母

実施例 1-6 と同様にして、上記ビオラミンR/ラポナイト複合粉体を用い、((ビオラミンR/ラポナイト)/PDDA)₅/合成フッ素金雲母を得た。

実施例 1-10 ((ビオラミンR/PVP/ラポナイト)/PDDA)₅/合成フッ素金雲母

実施例 1-6 と同様にして、上記ビオラミンR/PVP/ラポナイト複合粉体を用い、((ビオラミンR/PVP/ラポナイト)/PDDA)₅/合成フッ素金雲母を得た。

以上のようにして得られた、実施例 1-8 の((クロロフィルa/ラポナイト)/PDDA)₅/合成フッ素金雲母、実施例 1-9 の((ビオラミンR/ラポナイト)/PDDA)₅/合成フッ素金雲母、及び実施例 1-10 の((ビオラミンR/PVP/ラポナイト)/PDDA)₅/合成フッ素金雲母に関して、化粧品専門パネルによる官能評価をそれらを配合したパウダリーファンデーションの系で行った。配合処方を表 7 に、評価結果を表 8 に示す。なお、官能評価の評価内容は以下の通りである。

透明感・明るさ：20名の女性パネラーに試料を塗布し、仕上がりの透明感、明るさについて評価した。

- ◎ 17名以上が良いと回答
- 12名～16名
- △ 9名～11名
- × 5名～8名
- ×× 4名以下

表 7

	配合例1-4	配合例1-5	配合例1-6	比較例1-3
((ビオラミンR/ラポナイト)/PDDA) ₅ /合成フッ素金雲母複合体	30	—	—	—
((クロロフィルa/ラポナイト)/PDDA) ₅ /合成フッ素金雲母複合体	—	30	—	—
((ビオラミンR/PVP/ラポナイト)/PDDA) ₅ /合成フッ素金雲母複合体	—	—	30	—
合成フッ素金雲母	—	—	—	30

タルク	TO 100	TO 100	TO 100	TO 100
二酸化チタン	10.5	10.5	10.5	10.5
微粒子二酸化チタン	5	5	5	5
酸化鉄赤	0.8	0.8	0.8	0.8
酸化鉄黄	2	2	2	2
酸化鉄黒	0.1	0.1	0.1	0.1
球状ナイロンパウダー	3	3	3	3
球状シリコンパウダー	5	5	5	5
流動パラフィン	4	4	4	4
ジメチコン	4	4	4	4
ソルビタンセスキステアレート	0.8	0.8	0.8	0.8
パラベン	適量	適量	適量	適量
酸化防止剤	適量	適量	適量	適量
香料	適量	適量	適量	適量

(製法) 処方中の粉末成分と油相成分をヘンシェルミキサーにて混合し、パールペライザーで2回粉碎した後、容器（樹脂製中皿）内に充填し、公知の方法で乾式プレス成型した。

表 8

	透明感・明るさ
配合例 1-4	○
配合例 1-5	○
配合例 1-6	○
比較例 1-3	×

以上の結果より、予め水膨潤性粘土鉱物と有機色素とを複合化した複合粉体を用いるか、又は水膨潤性粘土鉱物層間に水溶性高分子をインターカレートし有機色素を共吸着させた複合粉体を基盤粉体上に積層することにより、粉体の色を容易に調整することができ、且つ化粧料に配合した場合に優れた仕上がりの透明感、明るさを付与す

ることが可能となることが見出された。

配合例 1-7 両用ファンデーション

(1) シリコーン処理タルク	T o 100
(2) シリコーン処理セリサイト	20.0
(3) シリコーン処理マイカ	10.0
(4) シリコーン処理酸化チタン	10.0
(5) シリコーン処理ベンガラ	0.8
(6) シリコーン処理黄酸化鉄	3.0
(7) シリコーン処理黒酸化鉄	0.2
(8) (グリセリン/ラポナイト)/PDPA/白雲母	10.0
(9) 流動パラフィン	4.0
(10) ワセリン	4.0
(11) ソルビタンセスキイソステアレート	0.8
(12) 防腐剤	適量
(13) 酸化防止剤	適量
(14) 香料	適量

(製法) 処方中の粉末成分と油相成分をヘンシェルミキサーにて混合し、パルペライザーで2回粉碎した後、容器(樹脂製中皿)内に充填し、公知の方法で乾式プレス成型した。

配合例 1-8 両用ファンデーション

(1) シリコーン処理タルク	T o 100
(2) シリコーン処理セリサイト	20.0
(3) シリコーン処理マイカ	10.0
(4) シリコーン処理酸化チタン	10.0
(5) シリコーン処理ベンガラ	0.8
(6) シリコーン処理黄酸化鉄	3.0
(7) シリコーン処理黒酸化鉄	0.2

(8) (PVP/ラポナイト)/PDDA/白雲母	10.0
(9) 流動パラフィン	4.0
(10) ワセリン	4.0
(11) ソルビタンセスキイソステアレート	0.8
(12) 防腐剤	適量
(13) 酸化防止剤	適量
(14) 香料	適量

(製法) 配合例 1-7 と同様にして製造した。

配合例 1-9 両用ファンデーション

(1) シリコーン処理タルク	To 100
(2) シリコーン処理セリサイト	20.0
(3) シリコーン処理マイカ	10.0
(4) シリコーン処理酸化チタン	10.0
(5) シリコーン処理ベンガラ	0.8
(6) シリコーン処理黄酸化鉄	3.0
(7) シリコーン処理黒酸化鉄	0.2
(8) 2C18/ラポナイト/PDDA/合成フッ素金雲母	20.0
(9) 流動パラフィン	4.0
(10) ワセリン	4.0
(11) ソルビタンセスキイソステアレート	0.8
(12) 防腐剤	適量
(13) 酸化防止剤	適量
(14) 香料	適量

(製法) 配合例 1-7 と同様にして製造した。

配合例 1-10 両用ファンデーション

(1) シリコーン処理タルク	To 100
(2) シリコーン処理セリサイト	20.0

(3) シリコーン処理酸化チタン	10.0
(4) シリコーン処理ベンガラ	0.8
(5) シリコーン処理黄酸化鉄	3.0
(6) シリコーン処理黒酸化鉄	0.2
(7) (ビオラミンR/ラポナイト)/PDDA/ 合成フッ素金雲母	30.0
(8) 流動パラフィン	4.0
(9) ワセリン	4.0
(10) ソルビタンセスキイソステアレート	0.8
(11) 防腐剤	適量
(12) 酸化防止剤	適量
(13) 香料	適量

(製法) 配合例1-7と同様にして製造した。

配合例1-11 おしろい

(1) マイカ	10.0
(2) タルク	to 100
(3) 酸化亜鉛	5.0
(4) 微粒子酸化チタン	3.0
(5) 2C18/ラポナイト/PDDA/合成フッ素金雲母	10.0
(6) ワセリン	1.0
(7) スクワラン	2.0
(8) エステル油	1.0
(9) 防腐剤	適量
(10) 酸化防止剤	適量
(11) 香料	適量

(製法) 処方中の粉末成分と油相成分をヘンシェルミキサーにて混合し、パルペライザーで2回粉碎した後、容器（樹脂製中皿）内に充填し、公知の方法で乾式プレス成型した。

配合例 1-12 おしろい

(1) マイカ	10.0
(2) タルク	to 100
(3) 酸化亜鉛	5.0
(4) 微粒子酸化チタン	3.0
(5) (PVP/ラポナイト)/PDDA/白雲母	10.0
(6) ワセリン	1.0
(7) スクワラン	2.0
(8) エステル油	1.0
(9) 防腐剤	適量
(10) 酸化防止剤	適量
(11) 香料	適量

(製法) 配合例 1-11 と同様に製造した。

配合例 1-13 おしろい

(1) マイカ	10.0
(2) タルク	to 100
(3) 酸化亜鉛	5.0
(4) 微粒子酸化チタン	3.0
(5) (ビオラミンR/ラポナイト)/PDDA/ 合成フッ素金雲母	10.0
(6) ワセリン	1.0
(7) スクワラン	2.0
(8) エステル油	1.0
(9) 防腐剤	適量
(10) 酸化防止剤	適量
(11) 香料	適量

(製法) 配合例 1-11 と同様に製造した。

配合例 1-14 おしろい

(1) マイカ	10.0
(2) タルク	to 100
(3) 酸化亜鉛	5.0
(4) 微粒子酸化チタン	3.0
(5) (グリセリン/ラポナイト)/PDPA/PMMA	10.0
(6) ワセリン	1.0
(7) スクワラン	2.0
(8) エステル油	1.0
(9) 防腐剤	適量
(10) 酸化防止剤	適量
(11) 香料	適量

(製法) 配合例 1-11 と同様にして製造した。

配合例 1-15 プレメークローション

油相部

(1) デカメチルシクロペンタシロキサン	To 100
(2) ポリエーテル変性シリコーン	3.0
(3) (ビオラミンR/PVP/ラポナイト)/PDPA/ 合成フッ素金雲母 (シリコーン処理)	10.0
(4) トリメチルシロキシケイ酸	2.0

水相部

(5) 1,3-ブチレングリコール	5.0
(6) ダイナマイトグリセリン	2.0
(7) 防腐剤	0.5
(8) 精製水	30.0

(製法) 70℃に加熱した油相部に水相部を添加して乳化機により十分に乳化する。乳化後、かき混ぜながら冷却し、35℃以下になったところで容器に流し込み放冷し

て、目的とするプレメークローションを得た。

配合例 1-16 プレメークローション

油相部

(1) デカメチルシクロペンタシロキサン	To 100
(2) ポリエーテル変性シリコーン	3.0
(3) (グリセリン/ラポナイト)/合成フッ素金雲母 (シリコーン処理)	10.0
(4) トリメチルシロキシケイ酸	2.0

水相部

(5) 1,3-ブチレングリコール	5.0
(6) ダイナマイトグリセリン	2.0
(7) 防腐剤	0.5
(8) 精製水	30.0

(製法) 配合例 1-15 と同様にして製造した。

配合例 1-17 アイシャドー

(1) タルグ	To 100
(2) セリサイト	7.0
(3) マイカ	15.0
(4) 球状PMMA粉末	3.0
(5) (PVP/ラポナイト)/PDDA/白雲母	10.0
(6) 硫酸バリウム	4.0
(7) 酸化鉄	1.5
(8) スクワラン	2.0
(9) ジメチルポリシロキサン	2.0
(10) モノオレイン酸ソルビタン	0.5
(11) 防腐剤	適量
(12) 香料	適量

(製法) 処方中の粉末成分と油相成分をヘンシェルミキサーにて混合し、パルペライザーで2回粉碎した後、容器(樹脂製中皿)内に充填し、公知の方法で乾式プレス成型した。

配合例 1-18 油性スティック

(1) カルナバロウ	1. 0
(2) キャンデリラロウ	2. 0
(3) セレシン	10. 0
(4) スクワラン	T o 100
(5) トリイソオクタン酸グリセリン	9. 0
(6) ジイソステアリン酸グリセリン	13. 0
(7) ジメチルポリシロキサン	5. 0
(粘度: 90,000mpa・s at 25°C)	
(8) ジメチルポリシロキサン	5. 0
(粘度: 1,000mpa・s at 25°C)	
(9) シリコーン樹脂	8. 0
(10) ヒドロキシプロピルーβ-シクロデキストリン	1. 0
(11) マカデミアナッツ油脂肪酸コレステリル	3. 5
(12) 合成ケイ酸ナトリウムマグネシウム	0. 5
(13) 疎水性シリカ	0. 5
(14) 精製水	2. 0
(15) 球状シリコーン樹脂粉末被覆マイカ	3. 0
(16) 2C18/ラポナイト/PDDA/合成フッ素金雲母	5. 0
(17) 硫酸バリウム	3. 0
(18) 色剤	適 量
(19) 防腐剤	適 量
(20) 香料	適 量

60°Cに加熱した11に12~13を分散させ、これに均一溶解した10と14を加えて十分に攪拌する。別に加熱溶解させておいた1~9に、これを加えて十分攪拌

し、さらに15～20を加えて分散攪拌し、その後容器に充填して油性スティックを得た。

配合例1-19 クリーム

油相部

(1) デカメチルシクロペンタシロキサン	10.5
(2) ジメチルポリシロキサン (6CS/25°C)	4.0
(3) ステアリルアルコール	1.5
(4) ワセリン	5.0
(5) スクワラン	1.0
(6) ビタミンEアセテート	0.01
(7) (グリセリン/ラポナイト)/PDPA/白雲母	5.0
(8) ポリエーテル変性シリコーン	2.0

水相部

(9) 防腐剤	0.2
(10) 1, 3-ブチレングリコール	17.0
(11) 精製水	To 100

(製法) 油相部を70℃に加熱、攪拌後、粉末部を添加後、70℃でホモミキサーで攪拌分散し、室温まで冷却し、水相添加後、ホモミキサーで乳化して、クリームを調製した。

配合例1-20 日焼け止めローション

油相部

(1) ジメチルポリシロキサン (6CS/25°C)	5.0
(2) ジメチルポリシロキサン (1.5CS/25°C)	13.0
(3) フェニル変性メチルフェニルポリシロキサン	3.0
(4) ((ビオラミンR/ラポナイト)/PDPA) ₅ /	5.0
二酸化チタン被覆雲母 (赤系干渉色)	
(5) ポリエーテル変性シリコーン	2.0

水相部

(6) 塩化ナトリウム	9.0
(7) 香料	0.2
(8) 防腐剤	0.2
(9) エタノール	5.0
(10) 精製水	To 100

(製法) 油相部を70℃に加熱、攪拌後、粉末部を添加後、70℃でホモミキサーで攪拌分散し、室温まで冷却し、水相添加後、ホモミキサーで乳化して、日焼け止めローションを調製した。

配合例1-21 液状乳化型ファンデーション

油相部

(1) デカメチルシクロペンタシロキサン	To 100
(2) トリメチルシロキシケイ酸	3.0
(3) ジメチルポリシロキサン	5.0
(4) ジメチルポリシロキサン	2.5
ポリオキシアルキレン共重合体	
(5) セスキイソステアリン酸ソルビタン	2.0

粉体部

(6) シリコーン処理タルク	5.0
(7) シリコーン処理二酸化チタン	5.0
(8) ((ビオラミンR/PVP/ラポナイト)/PDDA) ₅ / 二酸化チタン	5.5
(9) シリコーン処理ナイロンパウダー	4.0
(10) シリコーン処理着色顔料	2.0

水相部

(11) 1,3-ブチレングリコール	3.0
(12) エタノール	13.0
(13) 精製水	10.0

(製法) 油相部を 70℃ に加熱、攪拌後、粉末部を添加後、70℃ でホモミキサーで攪拌分散し、室温まで冷却し、水相添加後、ホモミキサーで乳化して、液状ファンデーションを調製した。

配合例 1-22 クリーム状乳化型ファンデーション

油相部

(1) デカメチルシクロペンタシロキサン	To 100
(2) トリメチルシロキシケイ酸	3.0
(3) ジメチルポリシロキサン	5.0
(4) セスキイソステアリン酸ソルビタン	2.0
(5) ジメチルポリシロキサン	3.5

ポリオキシアルキレン共重合体

(6) ジメチルステアリルアンモニウムヘクトライト	2.0
---------------------------	-----

粉体部

(7) シリコーン処理タルク	5.0
(8) シリコーン処理二酸化チタン	5.0
(9) ((クロロフィルa/ラポナイト)/PDPA) ₅ /	5.5

合成フッ素金雲母

(10) シリコーン処理ナイロンパウダー	4.0
(11) シリコーン処理着色顔料	2.0

水相部

(12) 1, 3-ブチレングリコール	3.0
(13) エタノール	20.0
(14) 精製水	20.0

(製法) 油相部を 70℃ に加熱、攪拌後、粉末部を添加後、70℃ でホモミキサーで攪拌分散し、室温まで冷却し、水相添加後、ホモミキサーで乳化して、クリーム状ファンデーションを調製した。

2. 染料-水膨潤性粘土鉱物複合体

つづいて、本発明者らは、水膨潤性粘土鉱物と染料とを複合化した染料－水膨潤性粘土鉱物複合体における染料の耐溶出性、耐光性、耐塩素性等の各種耐性を改善するため、染料の水膨潤性粘土鉱物への複合化の方法について検討を行った。

2－1 酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体

酸性染料／ポリ塩基／水膨潤性粘土鉱物複合体の調製

実施例 2－1

スメクトンSA（クニミネ工業製、CEC:100mequiv/100g）5 gを水500 gに添加し、水中に十分に分散させ、クレイ水分散液を得た。対CEC比で2倍当量のポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド（PDDA）（Aldrich製 low molecular grade）を含むPDDA水溶液400 gを、前記クレイ水分散液に添加し、室温で6時間攪拌混合した。そこへ、対CEC比で0.5倍当量のブリリアントブルーFCF（BB）を含むBB水溶液100 gを添加し、さらに室温で1日攪拌混合を行った。その後、遠心分離（12000rpm×30min）、水洗、乾燥（70℃）して、BB包摂粘土鉱物（BB/PDDA/SU－1）の粉末を得た。得られたBB/PDDA/SU－1は、青色を呈しており、 ζ 電位は+30.4mVと正の表面電位を有していた。

実施例 2－2

実施例 2－1において、スメクトンのかわりにラポナイトXLG（ラポルテ社製 CEC:66mequiv/100g）を用いた以外は同様に処理して、BB包摂粘土鉱物（BB/PDDA/La－1）の粉末を得た。得られたBB/PDDA/La－1は、青色を呈し、 ζ 電位は+31.3mVと正の表面電位を有していた。

層間距離

水膨潤性粘土鉱物の層間に、ポリ塩基PDDAや酸性染料BBがインターカレートしているか否かを調べるため、XRD分析（JDX-3500、日本電子製）により層間距離を測定した。なお、実施例 1 及び実施例 2 において、酸性染料を添加する前の混合液を一部サンプリングして得られたPDDA/Clay粉体（PDDA/SU－1、及びPDDA/La－1）、ならびに洗浄前のBB包摂粘土鉱物を一部サンプリングして得られた未洗浄BB包摂粘土鉱物も同様に測定した。結果を図 4 に示す。

図4から、スメクトンSAの(001)面に帰属されるピークのd値がPDDAのインターカレーション前後で10.8Å (SU) から14.48Å (PDDA/SU-1) に拡大しており、PDDAの層間へのインターカレーションが確認された。さらに、ブリリアントブルーFCFのインターカレーションの後では23.84Å (BB/PDDA/SU-1) に拡大しており、層間にブリリアントブルーFCFもインターカレートされていることが分かった。

また、ホストとしてラポナイトXLGを用いたケースでも、(001)面に帰属されるピークのd値がPDDAのインターカレーション前後で14.1Å (La) から15.4Å (PDDA/La-1) に拡大し、ブリリアントブルーFCFのインターカレーションの後ではさらに18.78Å (BB/PDDA/La1) に拡大しており、層間にPDDAとブリリアントブルーFCFがインターカレートされていることが分かった。

また、何れのケースにおいても洗浄による層間距離の変化はほとんど認められず、ポリ塩基PDDAと酸性染料BBは何れも水膨潤性粘土鉱物の層間に強固に包摂されているものと考えられた。

元素分析及び色素吸着量

得られた酸性染料-水膨潤性粘土鉱物複合体について、CHN元素分析を2400 II CHNS/O (パーキンエルマー社製) により行った。また、CHN元素分析結果から、酸性染料-水膨潤性粘土鉱物複合体中の色素吸着量を算出した。結果を表9に示す。

表9

試料	C % (n=2)	色素吸着量(wt%)
PDDA/SU-1	10.51	—
BB/PDDA/SU-1	22.30	23.6
PDDA/La-1	9.78	—
BB/PDDA/La-1	16.26	13.0

表9から解るように、PDDA/Clayで炭素量が増大し、BB/PDDA/Clayではさらに

炭素量が増大しており、ポリ塩基PDDAと酸性染料BBとが層間にインターカレートされているという、上記XRD分析結果を支持する結果であった。さらにC%より算出した色素の包摂量は、スメクトンで23.6%、ラポナイトで13.0%と非常に高い値であった。ホストがラポナイトである場合には、スメクトンを用いた場合と比較して色素量が小さかったが、この要因としては、ラポナイトのCECがスメクトンのCECに比べて小さかったことが関係しているものと推察される。

実施例 2-3

スメクトンSA（クニミネ工業製、CEC:100mequiv/100g）5gを水500gに添加し、水中に十分に分散させ、クレイ水分散液を得た。対CEC比で2倍当量のポリジアルリジメチルアンモニウムクロライド（PDDA）（Aldrich製 low molecular grade）を含むPDDA水溶液400gを、前記クレイ水分散液に添加し、室温で6時間攪拌混合した。その後、遠心分離（12000rpm×30min）、水洗を2回繰り返し、PDDA包摂水膨潤性粘土鉱物を得た。

得られたPDDA包摂水膨潤性粘土鉱物を再度900gの水中に分散させ、そこへ、対CEC比が0.5倍当量のブリリアントブルーFCF（BB）を含むBB水溶液100gを添加し、さらに室温で1日攪拌混合を行った。その後、遠心分離（12000rpm×30min）、水洗、乾燥（70℃）して、BB包摂粘土鉱物（BB/PDDA/SU-2）の粉末を得た。得られたBB/PDDA/SU-2は、青色を呈しており、 ζ 電位は+27.5mVと正の表面電位を有していた。また、CHN元素分析によるC%値は18.15%、色素吸着量は、粉体中15.3%であった。

比較例 2-1, 2-2

スメクトンSAまたはラポナイトXLGそれぞれ3gを水100gに添加し、水中に十分に分散させ、クレイ水分散液を得た。0.3gのブリリアントブルーFCF（BB）を含むBB水溶液100gを混合した。その後、塩酸を用いて混合液のpHを3または6.5に調整した。室温で1日攪拌混合を行った後、遠心分離（18000rpm×1h）し、水洗（3回）後、60℃で乾燥した。得られた粉体について、上記と同様にして層間距離を測定した。結果を図5に示す。

図5からわかるように、何れのpHにおいてもその層間距離は、未処理のクレイ（S

U : 10.8Å、La : 14.1Å) に比べて拡大が見られなかった。このことから、酸性染料 BB を直接水膨潤性粘土鉱物の層間ヘインターカレーションさせることは困難であることが理解される。

実施例 2-4

実施例 2-1 で得られた BB/PDDA/SU-1 約 0.5 g を水 100 g に添加し、十分に分散させた。そこへ、基盤粉体として、顔料級二酸化チタン（カーマギー社製 トロックス R-KB-2、平均一次粒子径 0.3 ミクロン、 ζ 電位 : -21.2 mV）を、BB/PDDA/SU-1 に対して重量比で約 3 倍量添加後、室温で 24 時間攪拌した。その後、遠心分離、水洗、乾燥（70℃）して、BB 包摂粘土鉱物被覆二酸化チタン（BB/PDDA/SU/TiO₂-1）の粉末を得た。得られた BB/PDDA/SU/TiO₂-1 は青色を呈していた。

実施例 2-5

実施例 2-4 において、基盤粉体を白色パール顔料（メルク社製 チモニスターラスター MP 115、一次粒子径 10～60 ミクロン、 ζ 電位 : -31.7 mV）に代えた他は同様に処理して、BB 包摂粘土鉱物被覆パール顔料（BB/PDDA/SU/TSL-1）の粉末を得た。得られた BB/PDDA/SU/TSL-1 は青色を呈していた。

実施例 2-6

酸性染料-水膨潤性粘土鉱物複合体として、BB/PDDA/SU-1 の代わりに実施例 2-2 で得られた BB/PDDA/La-1 を用いた他は、実施例 2-5 と同様に処理して BB 包摂粘土鉱物被覆パール顔料（BB/PDDA/La/TSL-1）の粉末を得た（ ζ 電位 : +20.4 mV）。

この粉末を、ポリアニオンであるポリスチレンスルホン酸（PSS）の 1% 水溶液に分散した後、ろ過・水洗して、PSS で被覆した BB/PDDA/La/TSL-1 [PSS/ (BB/PDDA/La/TSL-1)]（ ζ 電位 : -33.2 mV）を得た。

さらに、これを上記実施例 2-2 の BB/PDDA/La-1 をゲル化しない程度の濃度に調整した水分散体に添加し、攪拌混合後、ろ過、水洗を行い、(BB/PDDA/La/PSS) / (BB/PDDA/La/TSL-1) を得た。さらに上記の PSS 被覆工程からの一連の工程を 4 回行い、計 6 層の BB/PDDA/La-1 が被覆されたパール顔料 (BB/PDDA/La/PSS) ₅ / (BB/PDDA/La/TSL-1) を得た。得られた顔料粉末は、青色を呈していた。

実施例 2-7

実施例 2-4 で得られた BB/PDDA/SU/TiO₂-1 の 100 部に対してメチルハイドロジェンポリシロキサンを 5 部加えて、ヘンシエルミキサーを用いて混合することにより、シリコーン処理 BB/PDDA/SU/TiO₂-1 を得た。この疎水化処理の前後で、変色は認められなかった。

表 10 に、実施例 2-4 ～ 2-6 の各種層体の C% 値、ならびに色素吸着量を示す。
表 10

試料	C% (n=2)	色素吸着量(wt%)
BB/PDDA/SU/TiO ₂ -1	3.61	3.85
BB/PDDA/SU/TSL-1	3.44	3.68
(BB/PDDA/La/PSS) ₅ /		?
(BB/PDDA/La/TSL-1)	20.33	20.04

表 10 に示すように、基板粒子上に被覆された色素量は、基板粉体として顔料級二酸化チタンを用いた場合は 3.85wt% であり、基板として白色パール顔料を用いた場合は 3.68wt% であった。さらに、白色パール顔料を基板として用いて、6 回被覆したものでは、色素量は 20.04wt% であり、積層回数の増加により被覆されている BB 包摂粘土鉱物の量が増加していることがわかる。

図 6 は、実施例 2-5 で得られた BB/PDDA/SU/TSL-1 の SEM 像である。図 6 から、基板粉体の表面を、BB 包摂水膨潤性粘土鉱物 (BB/PDDA/SU-1) が隙間なく被覆していることがわかる。なお、実施例 2-4 の BB/PDDA/SU/TiO₂-1 および実施例 2-6 の (BB/PDDA/SU/PSS)₅ / (BB/PDDA/SU/TSL-1) の SEM 像に関しても、同様であった。

耐溶出性

実施例 2-5 の BB/PDDA/SU/TSL-1、および実施例 2-4 の BB/PDDA/SU/TiO₂-1 を、それぞれ 0.01% になるようにイオン交換水中に分散させて、60 分攪拌した後、上澄み液を採取し、上澄み液の外観色を観察した。また、比較としてブリリアン

トブルーAlレーキ(BB-Al)を用いて同様に行った。結果を表11に示す。

表11

試料	上澄み液の色
(BB/PDDA/SU) /TSL-1	無色透明
(BB/PDDA/SU) /TiO ₂ -1	無色透明
BB-Al	青色透明

表11から明らかなように、BBのAlレーキでは、上澄み液が青色を呈しており、色素が水中に溶出していたのに対し、本発明の酸性染料積層顔料では、いずれも上澄み液は無色透明であり、上澄み液中への色素の溶出は全く見られなかった。

従って、本発明の酸性染料積層顔料は、耐溶出性に優れることが解る。

耐光性（酸性染料積層顔料）

顔料として、実施例2-4のBB/PDDA/SU/TiO-1またはBB-Alを用いて、下記表12の組成でアイシャドウを調製した。調製方法は、粉末成分と油成分とをヘンシエルミキサーにて混合し、パルペライザーで2回粉碎した後、容器（樹脂製中皿）内に充填し、常法により乾式プレス成型した。

得られたアイシャドウに、Xeランプ照射（50℃×10h）を行い、Xe照射前後の式差を測定した。結果を表12に示す。

表12

成分	配合例2-1	比較例2-1
BB/PDDA/SU/TiO ₂ -1	3	—
BB-Al	—	3
タルク	to 100	to 100
マイカ	10.5	10.5

球状PMMA	2	2
窒化ホウ素	1	1
流動パラフィン	4	4
ジメチコン	4	2
ソルビタンセスキイソステアレート	0.8	0.8
パラベン	適量	適量
酸化防止剤	適量	適量
香料	適量	適量
色差 ΔE	6.8	11.3

表12より、本発明の酸性染料積層顔料は、従来のBB-AIレーキと比較して、優れた耐光性を有していることがわかる。

耐光性（酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体）

本発明で得られる酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体についても耐光性を調べた。

実施例2-1で得られたBB/PDDA/SU-1、ならびに実施例2-2で得られたBB/PDDA/La-1の水分散液（粉体濃度0.1%）について、Xeランプ照射を50℃、30時間行ったところ、外観色の変化が全くなく、耐光性に優れていることが解った。

耐塩素性

さらに、本発明の酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体の水分散液について、耐塩素性を調べた。

（試料）

- （1）BB/PDDA/La-1（実施例2-2で得られた粉体）
- （2）RB/PDDA/La-1（実施例2-2において、BBの代わりにレゾルシンブラウン（褐色201号）RBを用いた以外は、同様に処理して得られた粉体）

（試験方法）

遊離塩素濃度0ppmの水に酸性染料BB又はRBをそれぞれ0.4ppmの濃度で添加、溶解した水溶液をBBコントロール、RBコントロールとした。両コントロ

ールと外観上が同程度の色味になるように、遊離塩素濃度 0 p p m の水に試料粉末を添加、溶解して試料溶液をそれぞれ調製した。

両コントロールならびに試料溶液に、遊離塩素濃度が x p p m となるように塩酸を添加し、塩酸添加前後で L a b 値をそれぞれ測定した（測定機器：Gretag Macbeth Color-Eye 7000A）。測定値から塩素濃度 x p p m 添加系について、塩素 0 p p m の場合に対する色差 ΔE_{x-0} を算出した。色差 ΔE_{x-0} が小さい程、耐塩素性が高いことを示す。

結果を表 1 3 に示す。

表 1 3

添加染料	Cl(ppm)	L	a	b	ΔE_{x-0}
BB0.4ppm	0	98.615	-3.032	-1.662	—
	0.5	98.826	-0.941	-0.958	2.216
	1	98.978	-0.863	-0.835	2.350
BB/PDDA/La-1	0	98.742	-2.624	-1.327	—
	0.5	99.019	-1.602	-0.921	1.134
	1	99.302	-1.267	-0.638	1.622
RB0.4ppm	0	98.844	-0.164	4.215	—
	0.5	99.539	-0.019	0.179	4.098
	1	99.411	-0.008	0.195	4.063
RB/PDDA/La-1	0	99.15	-0.018	3.043	—
	0.5	99.791	0.029	0.355	2.764
	1	99.957	-0.013	0.065	3.085

表 1 3 から明らかなように、酸性染料 B B 又は R B 単独の水溶液に比べて、本発明の酸性染料—水膨潤性粘土鉱物複合体 BB/PDDA/La-1、RB/PDDA/La-1 の水溶液の方が、 ΔE_{x-0} 値が小さく、耐塩素性に優れていることが理解される。

また、その L 値から解るように、本発明の酸性染料—水膨潤性粘土鉱物複合体の水溶液は、各コントロールと同様にほぼ 1 0 0 % であり、透明性が非常に高いものであった。また、発色も非常に良好であった。

2-2 水溶性染料-水膨潤性粘土鉱物複合体

水溶性染料/非イオン性親水性高分子/水膨潤性粘土鉱物複合体の調製

実施例 2-8

ラポナイト X L G (ラポルテ社製、CEC:66mequiv/100g) (La) 4 g を水 250 g に添加し、水中に十分に分散させ、クレイ水分散液を得た。17% PVP 水溶液 90 g を前記クレイ水分散液に添加し、室温で1日攪拌混合した。この混合液 50 g を分取し、対CEC比で1当量のブリリアントブルー F C F (BB) を含むBB水溶液 90 g を添加し、室温で1日攪拌混合を行った。その後、遠心分離 (18000rpm×1.5h) して、BB包摂粘土鉱物 (BB/PVP/La-1) の粉末を得た。得られたBB/PVP/La-1は、青色を呈していた。

実施例 2-9

ラポナイト X L G (ラポルテ社製、CEC:66mequiv/100g) (La) 4 g を水 250 g に添加し、水中に十分に分散させ、クレイ水分散液を得た。17% PVP 水溶液 90 g を前記クレイ水分散液に添加し、室温で1日攪拌混合した。この混合液 50 g を分取し、対CEC比で1当量のレゾルシンブラウン(RB)を含むRB水溶液 90 g を添加し、室温で1日攪拌混合を行った。その後、遠心分離 (12000rpm×0.5h) して一旦沈殿を除去した後、さらに遠心分離 (18000rpm×1.5h) を行い、RB包摂粘土鉱物 (RB/PVP/La-1) の粉末を得た。得られたRB/PVP/La-1は、青色を呈していた。

耐塩素性

本発明の水溶性染料-水膨潤性粘土鉱物複合体の水分散液について、耐塩素性を調べた。

(試験方法)

遊離塩素濃度 0 ppm の水に酸性染料 RB をそれぞれ 0.4 ppm の濃度で添加、溶解した水溶液を RB コントロールとした。コントロールと外観上が同程度の色味になるように、遊離塩素濃度 0 ppm の水に実施例 2-9 の水溶性染料-水膨潤性粘土鉱物複合体の粉末を添加、溶解して試料溶液をそれぞれ調製した。

コントロールならびに試料溶液に、遊離塩素濃度が x ppm となるように塩酸を添

加し、塩酸添加前後でL a b 値をそれぞれ測定した（測定機器：Gretag Macbeth Color-Eye 7000A）。測定値から塩素濃度 x p p m 添加系について、塩素 0 p p m の場合に対する色差 ΔE_{x-0} を算出した。色差 ΔE_{x-0} が小さい程、耐塩素性が高いことを示す。

結果を表 1 4 に示す。

表 1 4

添加染料	Cl(ppm)	L	a	b	ΔE_{x-0}
RB0.4ppm	0	99.176	-0.163	4.082	—
	0.5	99.992	-0.027	0.148	4.020
	1	100.041	-0.012	0.154	4.025
RB/PVP/La-1	0	99.128	-0.076	4.01	—
	0.5	99.567	0.031	1.428	2.621
	1	99.762	0.032	0.431	3.636

表 1 4 から明らかなように、水溶性染料 R B 単独の水溶液に比べて、本発明の水溶性染料—水膨潤性粘土鉱物複合体（RB/PVP/La-1）の水溶液の方が、 ΔE_{x-0} 値が小さく、耐塩素性に優れていることが理解される。

また、その L 値から解るように、本発明の水溶性染料—水膨潤性粘土鉱物複合体の水溶液は、各コントロールと同様にほぼ 1 0 0 % であり、透明性が非常に高いものであった。また、発色も非常に良好であった。

配合例 2-1 両用ファンデーション

(1) シリコーン処理タルク	t o 1 0 0
(2) シリコーン処理セリサイト	2 0
(3) シリコーン処理マイカ	1 0
(4) シリコーン処理酸化チタン	1 0
(5) シリコーン処理ベンガラ	0 . 8
(6) シリコーン処理黄酸化鉄	3
(7) シリコーン処理黒酸化鉄	0 . 2

(8)BB/PDDA/SU/TSL-1	3
(9)流動パラフィン	4
(10)ワセリン	4
(11)ソルビタンセスキイソステアレート	0.8
(12)防腐剤	適量
(13)酸化防止剤	適量
(14)香料	適量

(製法)

粉末成分と油相成分をヘンシェルミキサーにて混合し、パルペライザーで2回粉碎した後、容器（樹脂製中皿）内に充填し、常法により乾式プレス成型した。

配合例 2-2 単用ファンデーション

(1)タルク	t o 100
(2)セリサイト	20
(3)マイカ	10
(4)酸化チタン	10
(5)ベンガラ	0.8
(6)黄酸化鉄	3
(7)黒酸化鉄	0.2
(8) (BB/PDDA/SU/PSS) 5/ (BB/PDDA/SU/TSL-1)	3
(9) (タートラジソ/PDDA/SU) /TiO ₂	0.1
(10) (BB/PDDA/SU) /TiO ₂ -1	0.1
(11)流動パラフィン	4
(12)ワセリン	4
(13)ソルビタンセスキイソステアレート	0.8
(14)防腐剤	適量
(15)酸化防止剤	適量
(16)香料	適量

(製法)

配合例 2-1 と同様にして調製した。

配合例 2-3 おしろい

(1) マイカ	10
(2) タルク	to 100
(3) 酸化亜鉛	5
(4) 微粒子酸化チタン	3
(5) BB/PDDA/TiO ₂ -1	0.1
(6) ビオラミンR/PDDA/TiO ₂	0.1
(7) フッ素金雲母	10
(8) ワセリン	1
(9) スクワラン	2
(10) エステル油	1
(11) 防腐剤	適量
(12) 酸化防止剤	適量
(13) 香料	適量

(製法)

配合例 2-1 と同様にして調製した。

配合例 2-4 プレメーカーローション

油相部

(1) デカメチルシクロペンタシロキサン	to 100
(2) ポリエーテル変性シリコーン	3
(3) シリコーン処理BB/PDDA/SU/TSL-1	3
(4) トリメチルシロキシケイ酸	2

水相部

(5) 1, 3-ブチレングリコール	5
(6) ダイナマイトグリセリン	2
(7) 防腐剤	0.5

(8) 精製水

30

(製法)

70℃に加熱した油相部に水相部を添加して乳化機により十分に乳化する。乳化後、かき混ぜながら冷却し、35℃以下になったところで容器に流し込み放冷して、目的とするプレエムクローションを得た。

配合例 2-5 アイシャドー

(1) タルク	残余
(2) セリサイト	7
(3) マイカ	15
(4) 球状PMMA粉末	3
(5) タートラジン/PDDA/SU/TiO ₂	10
(6) 硫酸バリウム	4
(7) 酸化鉄	1.5
(8) スクワラン	2
(9) ジメチルポリシロキサン	2
(10) モノオレイン酸ソルビタン	0.5
(11) 防腐剤	適量
(12) 香料	適量

(製法)

粉末成分と油成分をヘンシェルミキサーにて混合し、パールペライザーで2回粉碎した後、容器（樹脂製中皿）内に充填し、常法により乾式プレス成型した。

配合例 2-6 油性スティック

(1) カルナバロウ	1
(2) キャンデリラロウ	2
(3) セレシン	10
(4) スクワラン	残余
(5) トリイソオクタン酸グリセリン	9

(6) ジイソステアリン酸グリセリン	1 3
(7) ジメチルポリシロキサン	5
(粘度: 90, 000 mPa・s at 25°C)	
(8) ジメチルポリシロキサン	5
(粘度: 1, 000 mPa・s at 25°C)	
(9) シリコーン樹脂	8
(10) ヒドロキシプロピルーβ-シクロデキストリン	1
(11) マカデミアナッツ油脂肪酸コレステリル	3. 5
(12) 合成ケイ酸ナトリウムマグネシウム	0. 5
(13) 疎水性シリカ	0. 5
(14) 精製水	2
(15) 球状シリコーン樹脂粉末被覆マイカ	3
(16) シリコーン処理(BB/PDDA/SU1)/TSL-1	5
(17) 硫酸バリウム	3
(18) 色剤	適量
(19) 防腐剤	適量
(20) 香料	適量

(製法)

60°Cに加熱した11に12~13を分散させ、これに均一溶解した10と14を加えて十分に攪拌する。別に加熱溶解させておいた1~9に、これを加えて十分攪拌し、さらに15~20を加えて分散攪拌し、その後容器に充填して油性スティックを得た。

配合例2-7 クリーム

油相部

(1) デカメチルシクロペンタシロキサン	10. 5
(2) ジメチルポリシロキサン (6CS/25°C)	4. 0
(3) ステアリルアルコール	1. 5
(4) ワセリン	5. 0

(5)スクワラン	1. 0
(6)ビタミンEアセテート	0. 0 1
(7)ビオラミンR/PDDA/SU/TiO ₂	5. 0
(8)ポリエーテル変性シリコーン	2. 0
水相部	
(9)防腐剤	0. 2
(10) 1, 3-ブチレングリコール	1 7. 0
(11)精製水	残 余

(製法)

常法により、クリームを調製した。

配合例 2-8 日焼け止めローション

油相部	
(1)ジメチルポリシロキサン (6CS/25℃)	5. 0
(2)ジメチルポリシロキサン (1. 5CS/25℃)	1 3. 0
(3)フェニル変性メチルフェニルポリシロキサン	3. 0
(4)ビオラミンR/PDDA/SU/TSL	5. 0
(5)ポリエーテル変性シリコーン	2. 0
水相部	
(6)塩化ナトリウム	9. 0
(7)香料	0. 2
(8)防腐剤	0. 2
(9)エタノール	5. 0
(10)精製水	残 余

(製法)

常法により、日焼け止めローションを調製した。

配合例 2-9 液状乳化型ファンデーション

油相部

(1)デカメチルシクロペンタシロキサン	残余
(2)トリメチルシロキシケイ酸	3. 0
(3)ジメチルポリシロキサン	5. 0
(4)ジメチルポリシロキサン	
ポリオキシアルキレン共重合体	2. 5
(5)セスキイソステアリン酸ソルビタン	2. 0

粉体部

(6)シリコーン処理タルク	5. 0
(7)シリコーン処理二酸化チタン	5. 0
(8) (BB/PDDA/SU) /TSL-1	5. 5
(9)シリコーン処理ナイロンパウダー	4. 0
(10)シリコーン処理着色顔料	2. 0

水相部

(11) 1, 3-ブチレングリコール	3. 0
(12)エタノール	13. 0
(13)精製水	10. 0

(製法)

油相部を70℃に加熱、攪拌後、粉末部を添加後、70℃でホモミキサーで攪拌分散し、室温まで冷却し、水相添加後、ホモミキサーで乳化して、液状ファンデーションを調製した。

配合例 2-10 クリーム状乳化型ファンデーション

油相部

(1)デカメチルシクロペンタシロキサン	残余
(2)トリメチルシロキシケイ酸	3. 0
(3)ジメチルポリシロキサン	5. 0
(4)セスキイソステアリン酸ソルビタン	2. 0

(5) ジメチルポリシロキサン	
ポリオキシアルキレン共重合体	3. 5
(6) ジメチルステアリルアンモニウムヘクトライト	2. 0
粉体部	
(7) シリコーン処理タルク	5. 0
(8) シリコーン処理二酸化チタン	5. 0
(9) シリコーン処理 (BB/PDDA/SU) /TiO ₂	2. 0
(10) シリコーン処理ナイロンパウダー	4. 0
水相部	
(11) 1, 3-ブチレングリコール	3. 0
(12) エタノール	20. 0
(13) 精製水	20. 0

(製法)

配合例 2-9 に準じて、クリーム状ファンデーションを調製した。

配合例 2-11 ネールエナメル

(1) ニトロセルロース H I G 1/2 秒	1 0
(2) ニトロセルロース H I G 1/4 秒	5
(3) アルキッド樹脂	10
(4) クエン酸アセチルトリブチル	5
(5) 酢酸エチル	2 5
(6) 酢酸 n-ブチル	to 100
(7) n-ブチルアルコール	5
(8) (BB/PDDA/SU) /TSL-1	2

(製法)

常法により、ネールエナメルを調製した。

配合例 2-12 化粧水

(1)イオン交換水	残余
(2)エタノール	10
(3)ジプロピレングリコール	10
(4)PEG1500	5
(5)POE(20)オレイルアルコールエーテル	0.5
(6)メチルセルロース	0.3
(7)防腐剤	0.2
(8)キレート剤	0.01
(9)香料	適量
(10)BB/PDDA/La-1	0.01

(製法)

3、4、6、8を1の一部に分散させた後、これに、2に溶解させた5、7、9を添加した。10を1の残余に分散させて、透明になるまで攪拌して得られた着色液を前記混合液に添加して調色後、ろ過して化粧水を得た。

配合例 2-13 乳液

油分

(1)ジメチコン	5
(2)シクロメチコン	5
(3)流動パラフィン	5

保湿剤

(4)グリセリン	4
(5)1,3-ブチレングリコール	5

高分子

(6)カルボキシビニルポリマー	0.1
(7)アクリル酸・メタクリル酸アクリル共重合体	0.1

中和剤

(8)水酸化カリウム	適量
------------	----

着色剤

(9) タートラジン/PDDA/La	0. 0 1
(10) 防腐剤	適量
(11) 酸化防止剤	適量
(12) 香料	適量
(13) イオン交換水	残余

(製法)

イオン交換水の一部に保湿剤部と防腐剤を加熱溶解したものと高分子部を加えて室温で溶解する。これに中和剤を加えたものを水相部とする。これに室温で均一混合した油分、酸化防止剤、香料を添加して、ホモミキサーを用いて乳化する。その後、あらかじめイオン交換水残部にタートラジン/PDDA/Laを分散させることにより得られた、透明な着色水を乳化物に添加し、攪拌混合することで調色を行い、その後、脱気、ろ過を行い乳液を得た。

配合例 2-14 化粧水

(1) イオン交換水	残余
(2) エタノール	1 0
(3) ジプロピレングリコール	1 0
(4) PEG 1500	5
(5) POE(20) オレイルアルコールエーテル	0. 5
(6) メチルセルロース	0. 3
(7) 防腐剤	0. 2
(8) キレート剤	0. 0 1
(9) 香料	適量
(10) BB/PVP/La-1	0. 0 1

(製法)

3、4、6、8を1の一部に分散させた後、これに、2に溶解させた5、7、9を添加した。10を1の残余に分散させて、透明になるまで攪拌して得られた着色液を前記混合液に添加して調色後、ろ過して化粧水を得た。

配合例 2-15 乳液

油分

(1) ジメチコン	5
(2) シクロメチコン	5
(3) 流動パラフィン	5

保湿剤

(4) グリセリン	4
(5) 1, 3-ブチレングリコール	5

高分子

(6) カルボキシビニルポリマー	0.1
(7) アクリル酸・メタクリル酸アクリル共重合体	0.1

中和剤

(8) 水酸化カリウム	適量
-------------	----

着色剤

(9) タートラジン/PVP/La	0.01
(10) 防腐剤	適量
(11) 酸化防止剤	適量
(12) 香料	適量
(13) イオン交換水	残余

(製法)

イオン交換水の一部に保湿剤部と防腐剤を加熱溶解したものと高分子部を加えて室温で溶解する。これに中和剤を加えたものを水相部とする。これに室温で均一混合した油分、酸化防止剤、香料を添加して、ホモミキサーを用いて乳化する。その後、あらかじめイオン交換水残部にタートラジン/PVP/Laを分散させることにより得られた、透明な着色水を乳化物に添加し、攪拌混合することで調色を行い、その後、脱気、ろ過を行い乳液を得た。

請求の範囲

1. 基盤となる粉体粒子表面上にイオン性官能基を2以上有するイオン性分子からなる層が積層され、その上に水膨潤性粘土鉱物からなる層が積層された積層粉体であって、各層における表面電荷又はイオン電荷が正負交互になるよう連続的に積層されていることを特徴とする水膨潤性粘土鉱物積層粉体。
2. 請求項1に記載の水膨潤性粘土鉱物積層粉体において、イオン性分子が高分子電解質であることを特徴とする水膨潤性粘土鉱物積層粉体。
3. 請求項1又は2に記載の水膨潤性粘土鉱物積層粉体において、水膨潤性粘土鉱物の一次粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする水膨潤性粘土鉱物積層粉体。
4. 請求項1から3の何れかに記載の水膨潤性粘土鉱物積層粉体において、基盤粉体の平均粒子径が $0.1\sim 1000\mu\text{m}$ であることを特徴とする水膨潤性粘土鉱物積層粉体。
5. 請求項1から4の何れかに記載の水膨潤性粘土鉱物積層粉体において、積層粉体最表面上に、該最表面の表面電荷又はイオン電荷に対して反対の電荷を有する機能性分子が吸着されていることを特徴とする水膨潤性粘土鉱物積層粉体。
6. 請求項5に記載の水膨潤性粘土鉱物積層粉体において、積層粉体最表面が水膨潤性粘土鉱物であり、該最表面に存在する水膨潤性粘土鉱物表面のイオン交換基にカチオン性機能性分子が吸着されていることを特徴とする水膨潤性粘土鉱物積層粉体。
7. 請求項6に記載の水膨潤性粘土鉱物積層粉体において、カチオン性機能性分子がアルキルアンモニウム塩であることを特徴とする水膨潤性粘土鉱物積層粉体。
8. 請求項6又は7に記載の水膨潤性粘土鉱物積層粉体において、カチオン性機能性分子の吸着量が $0.01\sim 10$ 質量%であることを特徴とする水膨潤性粘土鉱物積層粉体。
9. 請求項1から4の何れかに記載の水膨潤性粘土鉱物積層粉体において、水膨潤性粘土鉱物が層間に異種分子がインターカレートされた水膨潤性粘土鉱物であることを特徴とする水膨潤性粘土鉱物積層粉体。
10. 請求項9に記載の水膨潤性粘土鉱物積層粉体において、水膨潤性粘土鉱物が層間に多価アルコールがインターカレートされた水膨潤性粘土鉱物であることを特徴とする水膨潤性粘土鉱物積層粉体。

- 1 1. 請求項 9 に記載の水膨潤性粘土鉱物積層粉体において、水膨潤性粘土鉱物が層間に水溶性高分子がインターカレートされた水膨潤性粘土鉱物であることを特徴とする水膨潤性粘土鉱物積層粉体。
- 1 2. 請求項 1 から 4 の何れかに記載の水膨潤性粘土鉱物積層粉体において、水膨潤性粘土鉱物が、染料と複合化された染料－水膨潤性粘土鉱物複合体であることを特徴とする水膨潤性粘土鉱物積層粉体。
- 1 3. 請求項 1 2 に記載の水膨潤性粘土鉱物積層粉体において、染料－水膨潤性粘土鉱物複合体が、水膨潤性粘土鉱物に、ポリ塩基及び／又は非イオン性親水性高分子と、染料とが複合化した染料－水膨潤性粘土鉱物複合体であることを特徴とする水膨潤性粘土鉱物積層粉体。
- 1 4. 請求項 1 3 に記載の水膨潤性粘土鉱物積層粉体において、染料－水膨潤性粘土鉱物複合体が、水膨潤性粘土鉱物の層間に、ポリ塩基と、酸性染料とがインターカレートしたものであることを特徴とする水膨潤性粘土鉱物積層粉体。
- 1 5. 請求項 1 4 に記載の水膨潤性粘土鉱物積層粉体において、ポリ塩基が分子中に 4 級アンモニウム基を有するものであることを特徴とする水膨潤性粘土鉱物積層粉体。
- 1 6. 請求項 1 3 に記載の水膨潤性粘土鉱物積層粉体において、染料－水膨潤性粘土鉱物複合体が、水膨潤性粘土鉱物に、非イオン性親水性高分子と、水溶性染料とが複合化したものであることを特徴とする水膨潤性粘土鉱物積層粉体。
- 1 7. 請求項 1 6 に記載の水膨潤性粘土鉱物積層粉体において、染料－水膨潤性粘土鉱物複合体が、水膨潤性粘土鉱物の層間に、非イオン性親水性高分子と、水溶性染料とがインターカレートしたものであることを特徴とする水膨潤性粘土鉱物積層粉体。
- 1 8. 請求項 1 6 又は 1 7 に記載の水膨潤性粘土鉱物積層粉体において、水溶性染料が酸性染料であることを特徴とする水膨潤性粘土鉱物積層粉体。
- 1 9. 基盤粉体粒子を、該粉体粒子表面の電荷と反対電荷のイオン性官能基を 2 以上有するイオン性分子の水溶液中に分散させ、該イオン性分子を粉体表面上に吸着させるイオン性分子吸着工程と、
イオン性分子吸着後の粉体粒子を、該粉体粒子表面のイオン電荷と反対の電荷を有

する水膨潤性粘土鉱物の水溶液中に分散させ、該水膨潤性粘土鉱物を粉体表面上に吸着させる水膨潤性粘土鉱物吸着工程と、

を備えることを特徴とする水膨潤性粘土鉱物積層粉体の製造方法。

20. 請求項1から18の何れかに記載の水膨潤性粘土鉱物積層粉体を含有することを特徴とする化粧料。

21. 水膨潤性粘土鉱物に、ポリ塩基及び／又は非イオン性親水性高分子と、染料とが複合化していることを特徴とする染料－水膨潤性粘土鉱物複合体。

22. 請求項21に記載の染料－水膨潤性粘土鉱物複合体において、水膨潤性粘土鉱物の層間に、ポリ塩基と、酸性染料とがインターカレートしていることを特徴とする酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体。

23. 請求項22に記載の酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体において、ポリ塩基が分子中に4級アンモニウム基を有するものであることを特徴とする酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体。

24. 請求項21に記載の染料－水膨潤性粘土鉱物複合体において、水膨潤性粘土鉱物に、非イオン性親水性高分子と、水溶性染料とが複合化していることを特徴とする水溶性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体。

25. 請求項24に記載の水溶性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体において、水膨潤性粘土鉱物の層間に、非イオン性親水性高分子と、水溶性染料とがインターカレートしていることを特徴とする水溶性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体。

26. 請求項24又は25に記載の水溶性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体において、水溶性染料が酸性染料であることを特徴とする水溶性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体。

27. 請求項21～26のいずれかに記載の染料－水膨潤性粘土鉱物複合体において、水膨潤性粘土鉱物の一次粒子径が1 μ m以下であることを特徴とする染料－水膨潤性粘土鉱物複合体。

28. 請求項21～27のいずれかに記載の染料－水膨潤性粘土鉱物複合体を含有することを特徴とする顔料組成物。

29. 請求項21～27のいずれかに記載の染料－水膨潤性粘土鉱物複合体からなる水性着色剤。

30. 請求項21～27のいずれかに記載の染料－水膨潤性粘土鉱物複合体を含有することを特徴とする水性組成物。
31. 請求項21～27のいずれかに記載の染料－水膨潤性粘土鉱物複合体を含有することを特徴とする水性化粧品。
32. 基盤となる粉体粒子表面上に、該基盤粒子と正負が反対の表面電荷を有する染料－水膨潤性粘土鉱物複合体が被覆され、該染料－水膨潤性粘土鉱物複合体が、水膨潤性粘土鉱物の層間に、ポリ塩基と、酸性染料とがインターカレートしている酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体であることを特徴とする酸性染料積層顔料。
33. 請求項32記載の酸性染料積層顔料の表面上に、さらに前記酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体が1層以上積層され、該酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体の各層の間には、該酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体と正負が反対の表面電荷を有するイオン性分子からなる層が存在することを特徴とする酸性染料積層顔料。
34. 請求項32又は33に記載の酸性染料積層顔料において、水膨潤性粘土鉱物の一次粒子径が1 μm 以下であることを特徴とする酸性染料積層顔料。
35. 請求項32～34のいずれかに記載の酸性染料積層顔料において、基盤粒子の平均粒子径が0.1～1000 μm であることを特徴とする酸性染料積層顔料。
36. 請求項32～35のいずれかに記載の酸性染料積層顔料において、表面をさらに疎水化处理したことを特徴とする疎水化酸性染料積層顔料。
37. ポリ塩基と、酸性染料とを水相中で水膨潤性粘土鉱物に接触させて層間にインターカレートさせる酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体調製工程と、得られた酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体を、これと反対電荷を有する基盤粒子とを水相中で混合して、基盤粒子表面上に酸性染料－水膨潤性粘土鉱物複合体を静電的に吸着させる積層工程と、を備えることを特徴とする酸性染料積層顔料の製造方法。
38. 請求項32～36のいずれかに記載の酸性染料積層顔料を含有することを特徴とする顔料組成物。
39. 請求項32～36のいずれかに記載の酸性染料積層顔料を含有することを特徴とする化粧品。

図 面

図 1

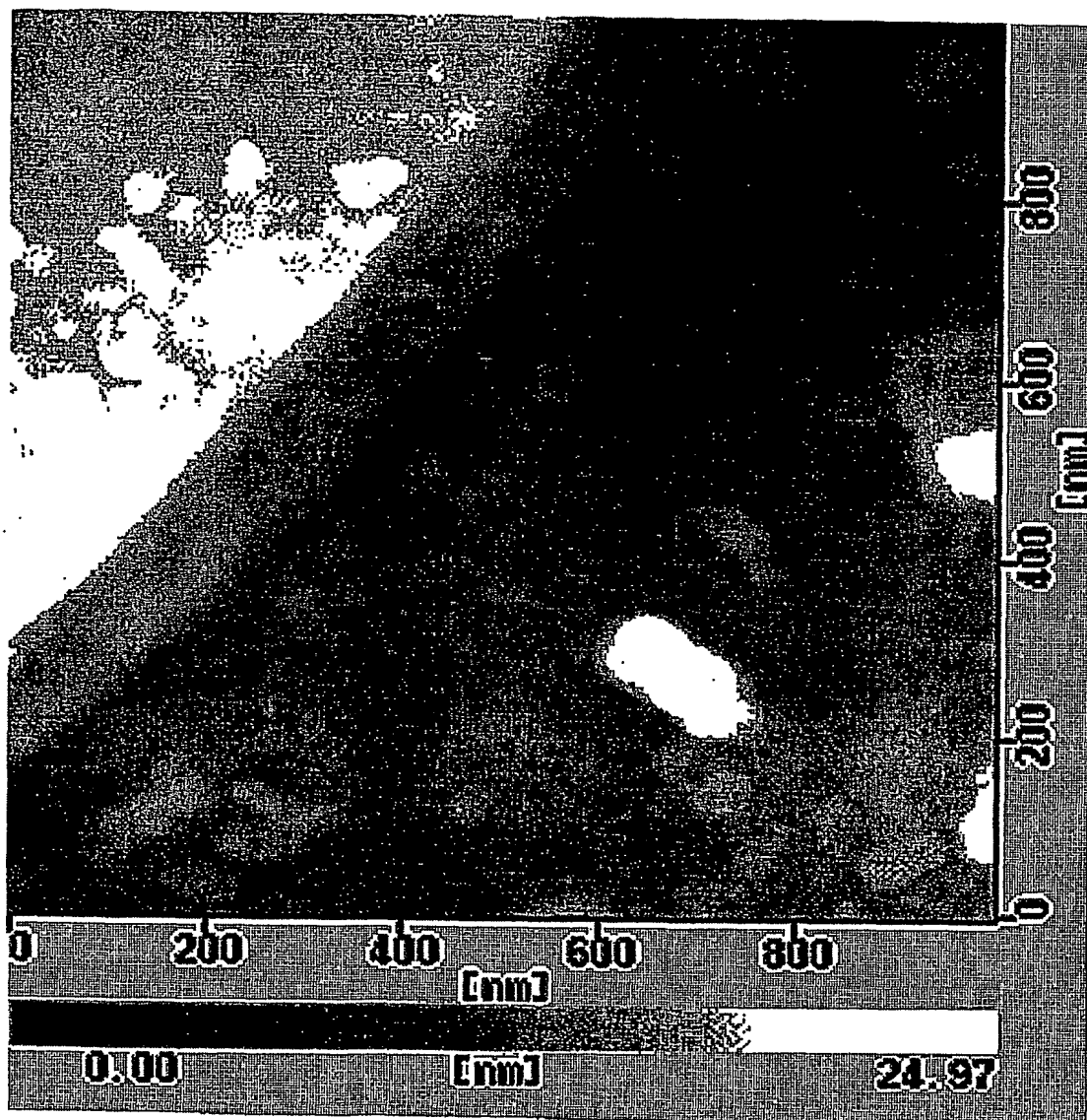


図 2

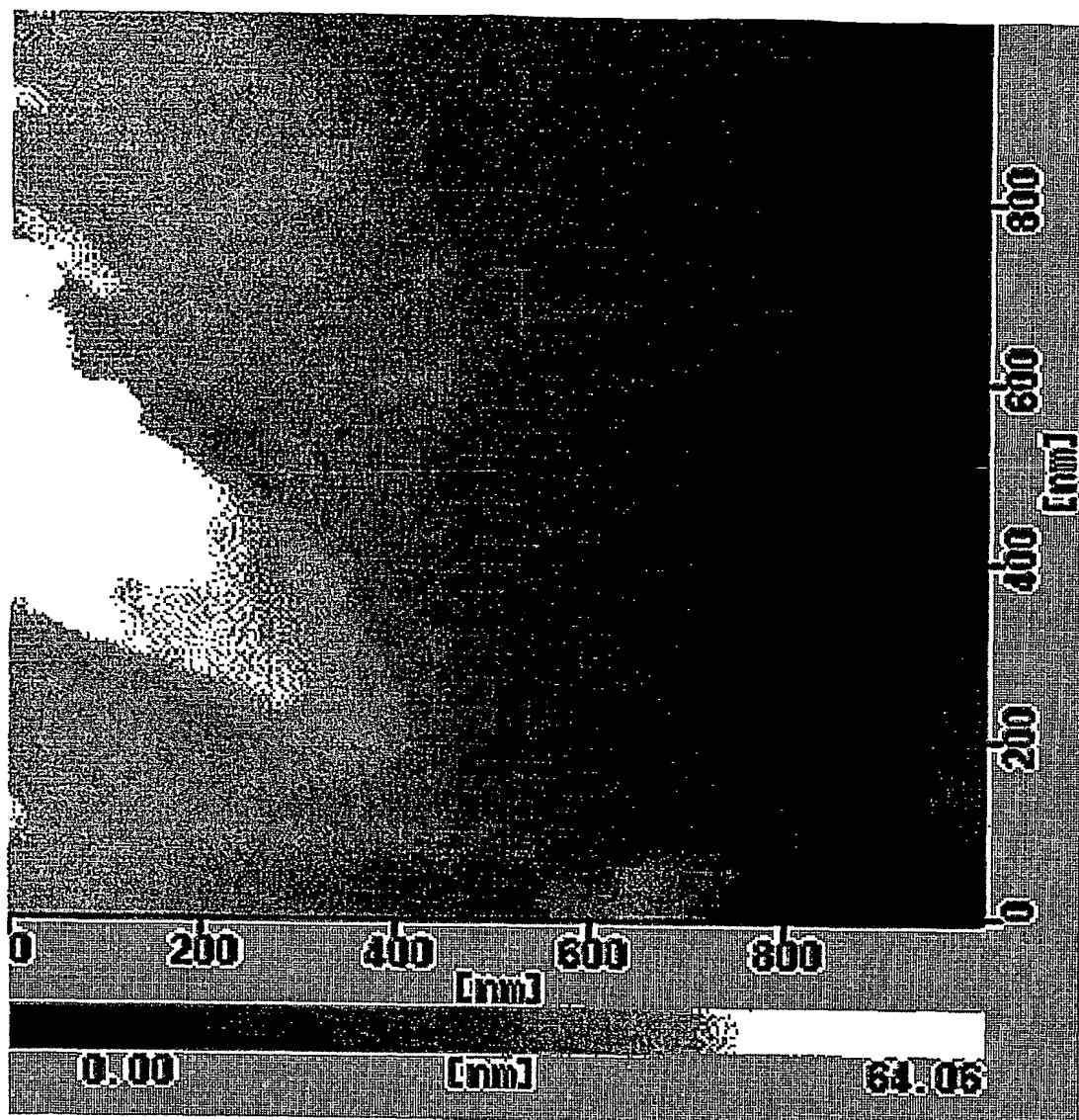


図 3

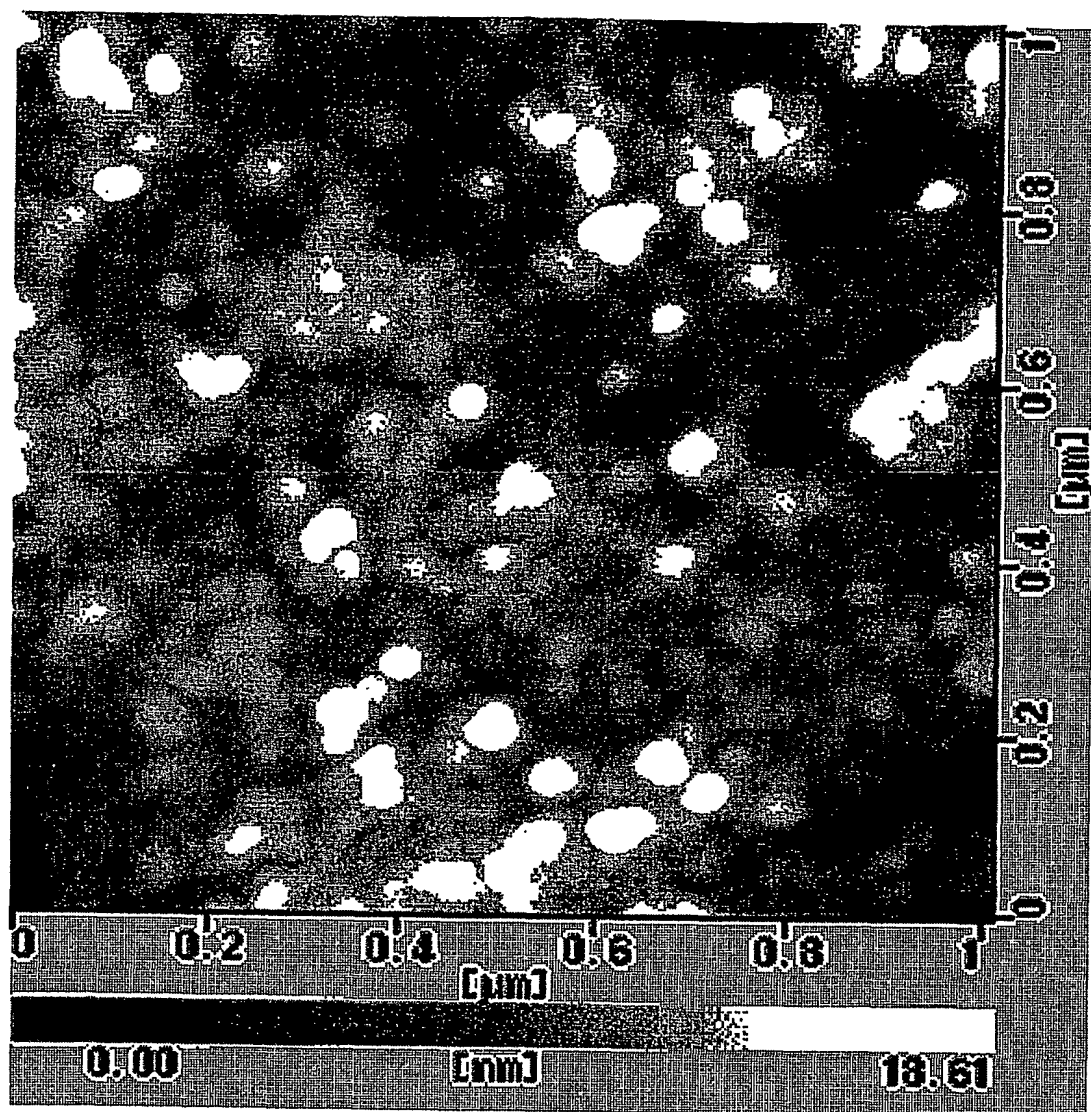


図 4

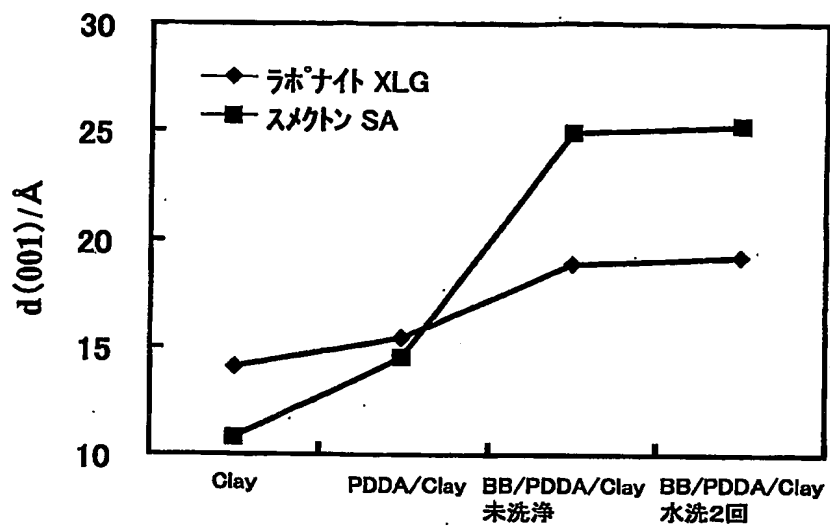
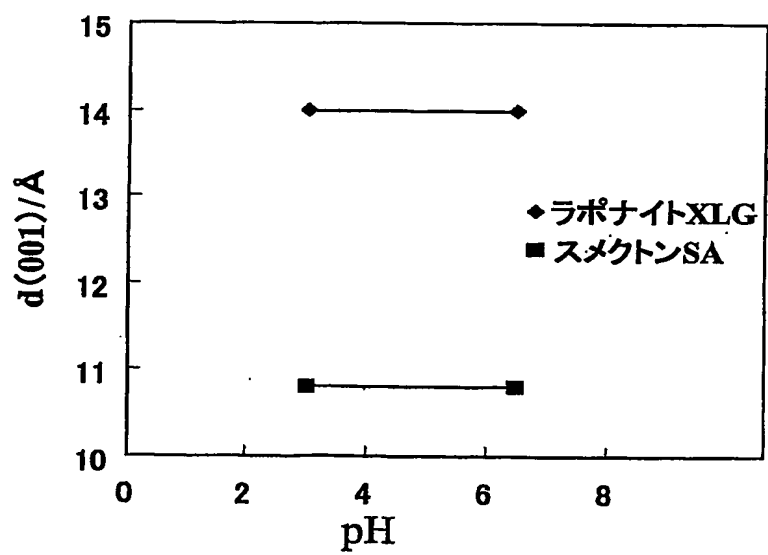
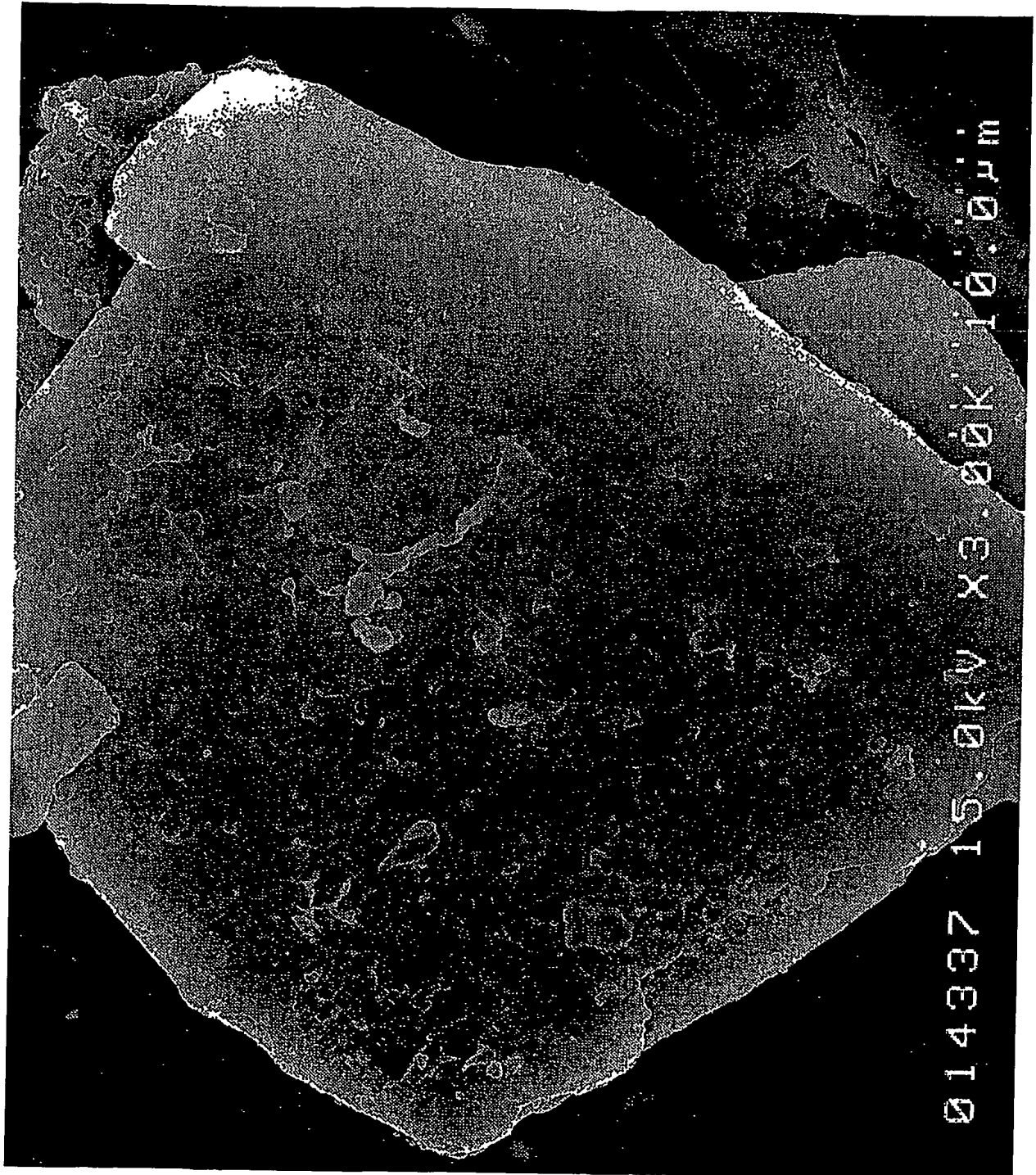


図 5



5/5

図 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000058

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C09B67/02, 67/20, 67/44, A61K7/02, 7/043, 7/48, A61K7/42, C01B33/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C09B67/02, 67/20, 67/44, A61K7/02, 7/043, 7/48, A61K7/42, C01B33/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 63-90573 A (Shiseido Co., Ltd.), 21 April, 1988 (21.04.88), Full text (Family: none)	1-39
A	JP 7-216256 A (Suzuki Yushi Industrial Co., Ltd.), 15 August, 1995 (15.08.95), Full text (Family: none)	1-39

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 May, 2004 (07.05.04)

Date of mailing of the international search report
25 May, 2004 (25.05.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000058

<Subject to be searched>

Claims 1 to 11, 19 and 20 involve a great number of types of laminated powders. But, powders which are disclosed in the meaning of PCT Article 5 are only a very small part of claimed powders (laminated powders wherein a layer comprising a water-swelling clay mineral is a dye-water swelling clay mineral composite. The other powders are not described in a specified manner and cannot be grasped by the use of the technical common sense of a person skilled in the art. Further, claims 1 to 11, 19 and 20 are not fully supported in the meaning of PCT Article 6.

Accordingly, the search has been carried out with respect to the part which is disclosed in and supported by the specification, that is, a laminated powder wherein a layer comprising a water-swelling clay mineral is a dye-water swelling clay mineral composite. For claims 12 to 18 and 21 to 39, the search has been carried out in a total manner.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09B67/02, 67/20, 67/44, A61K7/02, 7/043, 7/48, A61K7/42, C01B33/44

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09B67/02, 67/20, 67/44, A61K7/02, 7/043, 7/48, A61K7/42, C01B33/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 63-90573 A (株式会社資生堂) 1988. 04. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-39
A	J P 7-216256 A (鈴木油脂工業株式会社) 1995. 08. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-39

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 05. 2004

国際調査報告の発送日

25. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉住 和之

4H

3235

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

<調査の対象について>

請求の範囲1-11、19及び20は、非常に多数の積層粉体を包含している。しかしながら、PCT第5条の意味において開示されているのは、クレームされた積層粉体のごくわずかな部分（水膨潤性粘土鉱物からなる層が染料-水膨潤性粘土鉱物複合体であるもの。それ以外のものは明細書に具体的に記載がなく当業者の技術常識から把握できない。）にすぎず、また、PCT第6条の意味においても、請求の範囲1-11、19及び20は十分な裏付けがなされていない。

よって、調査は、明細書に開示され、裏付けられている部分、すなわち水膨潤性粘土鉱物からなる層が染料-水膨潤性粘土鉱物複合体である積層粉体について行った。また、請求の範囲12-18及び21-39については、完全な調査を行った。